



Luísa Kaminski Sampaio

Licenciada em Conservação-Restauração

Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno:

Eficácia e durabilidade de dois tratamentos oxidativos
para restaurar superfícies foto-oxidadas e de um
revestimento protetor de radiação UV

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro

Orientadora: Doutora Marisa Pamplona Bartsch
[Deutsches Museum]

Co-orientadora: Mestre Sara Babo
[DCR, FCT-UNL]



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

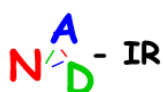
Setembro 2016

Luísa Kaminski Sampaio

Department of Conservation and Restoration
Master degree in Conservation and Restoration



Deutsches Museum



Acrylonitrile-Butadiene-Styrene:

Effectiveness and durability of two oxidative treatments to
restore photo-oxidized surfaces and of a UV protective
coating

Dissertation presented at the Faculty of Science and Technology, New University of
Lisbon, in performance of the requirements for the Master degree in Conservation and
Restoration

Supervisor:	Marisa PamplonaBartsch – PhD [Deutsches Museum]
Co-supervisor:	Sara Babo –MSc [DCR, FCT-UNL]

September 2016

Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno:

Eficácia e durabilidade de dois tratamentos oxidativos para restaurar superfícies foto-oxidadas e de um revestimento protetor de radiação UV

©Luísa Kaminski Sampaio, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpetuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua copia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Os meus agradecimentos têm que começar por referenciar, a incansável ajuda da minha orientadora, Doutora Marisa Pamplona Bartsch. Que de tudo fez, para que este trabalho corresse da melhor maneira e sempre com as melhores linhas guias. Um agradecimento especial à minha co-orientadora Sara Babo, pelo seu acompanhamento e apoio ao longo do trabalho. Um agradecimento especial à Professora Doutora Maria João Melo, pelo apoio e entusiasmo desde o início da proposta deste trabalho. Devo também um agradecimento especial à Professora Doutora Ana Maria Ramos, pela disponibilidade, apoio e entusiasmo. Agradeço também a toda a equipa do Deutsches Museum, que possibilitou e facilitou, em diferentes maneiras, o decorrer deste Projeto. Em particular, Elizabeth Knott, Thomas Rebényi, AngelaMeincke, AlexanderSteinbeißer e AnjaTeuner. Bem como, um especial obrigado à minha colega Christina Elsässer, por me ter mantido sempre motivada e por todas as discussões de ideias. A toda a equipa do BayerischesLandesamt fürDenkmalpflege, em particular ao Dr. Björn Seewald e ao Dr. Martin Mach, pela prestável colaboração. A toda a equipa do Departamento de Química Macromolecular da Universidade Técnica de Munique, em particular ao Professor Doutor Rieger, ao Professor Doutor Carsten Trolle à Doutora Katia Rodewald, pela prestável colaboração. Agradeço ainda a toda a equipa do NadirTech, foram sem dúvida alguma, elementos fulcrais para a realização deste trabalho. Um especial obrigado por todo o apoio e hospitalidade do Professor Doutor Alessandro Patteli, Doutor Paolo Scopece e Doutor Emanuele Falzacappa. Sem esquecer, agradeço a todos os meus colegas e amigos, que perto ou longe, sempre estiveram lá para mim. Um especial obrigado ao Tiago Miranda, Gil Almeida, Ana João Borges, Alexandra Coelho, Joana São João, Nídia Silva, Joana Bulcão, Daniela Pinto.

Por último, agradeço o apoio incondicional e todos os esforços feitos pela minha família. Sem eles, nada disto teria sido possível e como tal, dedico-lhes este trabalho. Obrigada Pai, Mãe e Lucas.

Resumo

O presente trabalho estuda métodos de conservação e restauro para prevenir e reverter o amarelecimento dos computadores presentes no acervo do Deutsches Museum, um dos maiores museus de ciência e tecnologia do mundo. De 60 computadores analisados da coleção de informática, pelo menos 24 encontram-se amarelecidos. A maioria destes computadores é dos anos 1980-90, e os seus componentes são constituídos principalmente por acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Sabe-se que o amarelecimento observado acontece devido à foto-oxidação deste polímero sintético. De acordo com esta problemática, foram estudadas a eficácia e a durabilidade de dois tratamentos oxidativos, como tentativa de remover as camadas superficiais amarelecidas, em amostras de ABS. Um dos tratamentos oxida a superfície através de plasma atmosférico e o outro tratamento através de uma mistura constituída, maioritariamente, por água oxigenada, sendo conhecida como RetroBright. Foi também estudada a eficácia e durabilidade de um revestimento de proteção contra a radiação UV, constituído por nano-partículas de dióxido de titânio (TiO_2) envolvidas por uma camada de ortossilicato de tetraetilo (TEOS). Ambos os tratamentos, bem como o revestimento protetor contra radiação UV, foram analisados por meios de colorimetria, rugosidade, ângulo de contacto e ATR-FTIR. O revestimento protetor foi ainda analisado por meios de SEM-EDX. A fim de testar a durabilidade do tratamento RetroBright, que obteve bons resultados a curto prazo, bem como o revestimento protetor de radiação UV, várias amostras foram submetidas a 1200 horas de envelhecimento acelerado, com radiação UV-Vis ($\lambda \geq 280\text{-}300\text{nm}$). No final dos ensaios laboratoriais deste estudo conclui que: o tratamento por meios de plasma atmosférico não obteve um resultado satisfatório, acabando por remover a textura original das amostras quando se tentou recuperar a cor original das mesmas; o tratamento por meios de RetroBright teve um resultado positivo a curto prazo, no entanto a longo prazo mostra-se nocivo para as amostras de ABS; o revestimento protetor de radiação UV mostra-se eficaz, no entanto, necessita de mais testes e análises para se otimizar a sua deposição por meio de plasma atmosférico ou outros meios e analisar melhor a sua durabilidade.

Métodos de conservação preventiva foram discutidos com a curadora responsável pela coleção de informática, desenvolvendo-se ainda um questionário, respondido por cinco museus internacionais (Die Neue Sammlung / Alemanha; Computer Museum – University of Amsterdam / Holanda; Science Museum Group / UK; National Museum of American History / USA; Computer History Museum / USA) para perceber como lidam com a problemática de computadores amarelecidos nos seus acervos. No final deste estudo, fica clara a importância da conservação preventiva. Conseguiu-se desta forma sensibilizar a curadora para, por motivos éticos, optar por não tratar computadores amarelecidos com os métodos testados nesta tese e, durante o decorrer deste trabalho, implementar medidas de conservação preventiva na exposição permanente.

Palavras-chave: Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS); Coleções de informática/computadores; Deutsches Museum; Foto-oxidação; RetroBright; Plasma atmosférico; Nanopartículas de TiO_2 ; Ortossilicato de tetraetilo (TEOS); Envelhecimento acelerado.

Abstract

This study focuses on the yellowing present in personal computers from the informatics collection of the Deutsches Museum, one of the biggest science and technology museums in the world. Such degradation is due to photo-oxidation of the synthetic polymer. It is known that, at least, 24 personal computers are yellowed, of a total from 60 personal computers analyzed in 2015. Most of these computers are from the 1980's and 1990's, mainly consisting of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS). According to this problem, we studied the efficacy and durability of two oxidation treatments, in an attempt to remove yellowed surface layers on ABS samples. One of the oxidizing treatments is applied by means of atmospheric plasma, and the other oxidizing treatment consist of a solution composed mainly by hydrogen peroxide, also known as RetroBright. Besides the two oxidative treatments, it was also studied the efficacy and durability of a protective coating against UV radiation, consisting of TiO₂ nanoparticles immersed in a coating of tetraethyl orthosilicate (TEOS). Both treatments and the protective coating were analyzed by means of colorimetry, roughness, contact angle and ATR-FTIR. The protective coating was further analyzed by means of SEM-EDX. In order to test the durability of RetroBright treatment, which achieved good results in the short term, as well as the protective coating against UV radiation, several samples were submitted to 1200 hours of accelerated aging, UV-Vis radiation ($\lambda \geq 280\text{-}300\text{nm}$). At the end of this study it could be concluded that: the treatment by means of atmospheric plasma did not obtain a positive result, since it removed the original texture of the samples, in order to achieve the original ABS color; the treatment by means of RetroBright had a positive result in the short term, however the long term appears to be harmful to the ABS samples; the UV protective coating is effective, however, it needs further testing and analysis in order to optimize its deposition and for a better understanding of its durability.

Preventive conservation methods were also discussed with the curator responsible for the information collection, in the DM. In addition, a questionnaire was developed and answered by five international museums (Die Neue Sammlung / Germany; Computer Museum - University of Amsterdam / Netherlands; Science Museum Group / UK; National Museum of American History / USA; computer History Museum / USA), with the aim of understanding how do they deal with the problem of yellowed computers in their collections. At the end of this study, we managed to induce a better perspective of the importance of preventive conservation to deal with this problem, and sensibillize the curator for this present degradation type. Opting for not applying conservation treatments, instead preventive conservation measures were implemented in the computer collection of the Deutsches Museum, during this study.

Keywords: Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS); Informatics/Computer collections; Deutsches Museum; Photooxidation; RetroBright; Atmospheric plasma; TiO₂ nanoparticles; Tetraethyl orthosilicate (TEOS); Accelerated aging.

Publicação aceite e apresentação de poster na Conferência Internacional *Future Talks 015. Technology and Conservation of Modern Materials in Design*, Munique, Alemanha, 28-30 de Outubro (2015) com o título: "Design, function, properties, degradation and preventive conservation of computer plastic artifacts from 1975 to 2003".

Publicação aceite e publicada na Newsletter de Junho 2016, do grupo Modern Materials and Contemporary Art, pertencente ao ICOM-CC, com o título: "Preserving the Material Culture of Consumers Electronics: Hardware Issues".

Poster submetido na 18ª Conferência Trienal ICOM-CC, Copenhaga, Dinamarca 4-8 de Setembro (2017) com o título: "Photo-oxidized Acrylonitrile Butadiene Styrene: Evaluation of conservation treatments and best practices for its preservation".

Índice de conteúdo

1. Introdução	1
1.1 O Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno	2
1.2 Foto-oxidação do ABS	3
1.3 Branqueamento com água oxigenada – <i>RetroBright</i>	4
1.4 Plasma Atmosférico em Património Cultural	5
1.5 Camada protetora de radiação UV à base de TiO ₂ e TEOS	6
2. Parte Experimental – Metodologias e Técnicas	7
2.1 Amostras de ABS	7
2.2 Tratamentos oxidativos para remoção do amarelecimento em superfícies de ABS	8
2.2.1 <i>RetroBright</i>	8
2.2.2 Plasma Atmosférico	8
2.3 Tratamentos oxidativos para remoção do amarelecimento em superfícies de ABS	9
2.4 Envelhecimento Acelerado	11
2.5 Métodos Analíticos	11
3. Apresentação e Discussão de Resultados	13
3.1 Caracterização dos computadores foto-oxidados presentes na coleção de informática do Deutsches Museum	13
3.2 Avaliação da eficácia de dois tratamentos oxidativos	13
3.3 Avaliação da eficácia e durabilidade do revestimento protetor de radiação UV	17
3.4 Metodologias de conservação preventiva usadas atualmente em coleções de informática	25
4. Conclusões	27
5. Perspetivas Futuras	28
6. Bibliografia	29
7. Anexos	31
Anexos I - Teclado de computador facultado pelo Deutsches Museum	32
Anexos II - Medições de colorimetria	33
Anexos III – Medições de rugosidade	44
Anexos IV – Medições de ângulo de contacto	47
Anexos V -Espectroscopia de raios Infravermelhos por transformada de Fourier - Reflexão total atenuada	50
Anexos VI - Aquisição fotográfica por Microscopia Ótica e SEM-EDS	55
Anexos VII - Questionários	61

Índice de Figuras

Fig. 1 -Estrutura química dos monómeros constituintes do ABS	2
Fig. 2 -Proposta de estrutura polimérica do ABS	2
Fig. 3 -Esquema da foto-oxidação do composto Butadieno, pertencente ao ABS (Jouan and Gardette 1991)	3
Fig. 4 -Esquema dos estados da matéria ("The Story of Matter: Part I" 2014).....	5
Fig. 5 - (a) Detalhe da microtextura nas amostras da parte superior do teclado. Ampliação 50x (b) Detalhe da sujidade nas amostras da parte superior do teclado. Ampliação 200x (c) Detalhe da superfície das amostras da parte inferior do teclado. Ampliação 100x	7
Fig. 6 -Esquema de divisão das amostras para o estudo realizado.....	8
Fig. 7 -Esquema da tocha de plasma atmosférico	9
Fig. 8 -Revestimento protetor de radiação UV (a) Visualização através de SEM (Ampliação 3,04 K x) (b) Visualização através de MO (Ampliação 100x)	10
Fig. 9 -Esquema exemplificativo da deposição do revestimento de TEOS através de plasma atmosférico (Fracassi 1997).....	11
Fig. 10 -Percentagens relativas dos plásticos constituintes de computadores amarelecidos da coleção de informática do DM (a) caixas dos computadores (b) teclas dos teclados (c) cabos dos computadores	13
Fig. 11 - Visualização de amostras através de MO (a) Sem tratamento (50x) (b) Tratada com plasma atmosférico (50x) (c) Tratada com <i>RetroBright</i> (50x).....	14
Fig. 12 -Espectros de ATR-FTIR de uma amostra antes (preto) e após tratamento com plasma atmosférico (vermelho)	16
Fig. 13 -Espectros de ATR-FTIR de uma amostra antes (Preto) e após tratamento com <i>RetroBright</i> (Vermelho)	16
Fig. 14 - Amostras antes do envelhecimento acelerado, com (amostras de baixo) e sem (amostras de cima) revestimento protetor de radiação UV (a) Amostras tratadas com <i>RetroBright</i> (b) Amostras não foto-oxidadas.....	17
Fig. 15 -Amostras após 1200h de envelhecimento acelerado, com (amostras de baixo) e sem (amostras de cima) revestimento protetor de radiação UV (a) Amostras tratadas com <i>RetroBright</i> (b) Amostras não foto-oxidadas.....	17
Fig. 16 -Imagem de SEM de uma amostra com o revestimento protetor de radiação UV aplicado (a) 0h de envelhecimento acelerado (Ampliação 9.34 K x) (b) 1200h de envelhecimento acelerado (Ampliação 9.34 K x).....	20
Fig. 17 -Espectro de EDS de uma amostra de ABS com revestimento protector de radiação UV antes do envelhecimento acelerado (Nanopartículas de TiO ₂).....	21
Fig. 18 - Espectro de EDS de uma amostra de ABS com revestimento protector de radiação UV antes do envelhecimento acelerado (Revestimento protector).....	21
Fig. 19 -Espectro de EDS de uma amostra de ABS com revestimento protector de radiação UV após 1200h de envelhecimento acelerado (Revestimento protector).....	21
Fig. 20 -Espectros de ART-FTIR de uma amostra anteriormente não foto-oxidada, antes (Vermelho) e após 1200h de envelhecimento acelerado (Preto)	23
Fig. 21 -Espectros de infravermelho de uma amostra originalmente não foto-oxidada e protegida com um revestimento protector de radiação UV, antes (Vermelho) e após 1200h de envelhecimento acelerado (Preto)	24
Fig. 22 -Espectros de ART-FTIR de uma amostra tratada com <i>RetroBright</i> (H ₂ O ₂), antes (Vermelho) e após 1200h de envelhecimento acelerado (Preto)	24

Fig. 23 -Espectros de ART-FTIR de uma amostra tratada com <i>RetroBright</i> (H ₂ O ₂) e protegida com um revestimento protector de radiação UV, antes (Vermelho) e após 1200h de envelhecimento acelerado (Preto).....	24
Fig. 24 -Exposição permanente da colecção de informática do DM (a) Promenor da nova protecção contra radiação solar (persiana) (b) promenor da nova iluminação LED [Julho 2017]	26
Fig. 25 – Teclado Mannesmann-Kienzle (a) frente (b) verso	32
Fig. 26 –Espectros deATR-FTIR antes (Azul) e depois (Vermelho) da limpeza com detergente Dehypon LS45®	50
Fig. 27 -Espectros deATR-FTIR antes (Azul) e depois (Vermelho) do tratamento com plasma atmosférico	50
Fig. 28 - Espectros deATR-FTIR antes (Azul) edepois (Vermelho) do tratamento com <i>RetroBright</i> (H ₂ O ₂)	50
Fig. 29 -Espectros deATR-FTIR antes (Vermelho) e depois (Preto) da aplicação do revestimento protetor de radiação UV em amostra previamente tratada com <i>RetroBright</i> (H ₂ O ₂)	51
Fig. 30 - Espectros de ATR-FTIR antes (Cinzento) e depois (Preto) da aplicação do revestimento protetor de radiação UV em amostra previamente não foto-oxidado	51
Fig. 31 -Espectros de ATR-FTIR antes (Vermelho) e depois (Preto) do envelhecimento acelerado de uma amostra não foto-oxidada.....	52
Fig. 32 -Espectros de ATR-FTIR antes (vermelho) e depois (preto) do envelhecimento acelerado de uma amostra não foto-oxidada e protegida com revestimento protetor de radiação UV.....	52
Fig. 33 -Espectros de ATR-FTIR antes (vermelho) e depois (preto) do envelhecimento acelerado de uma amostra tratada com <i>RetroBright</i> (H ₂ O ₂).....	52
Fig. 34 -Espectros de ATR-FTIR antes (vermelho) e depois (preto) do envelhecimento acelerado de uma amostra tratada com <i>RetroBright</i> (H ₂ O ₂) e protegida com revestimento protetor de radiação UV	53
Fig. 35 -Espectros de ATR-FTIR de uma amostra inicialmente não foto-oxidada, durante o envelhecimento acelerado (Azul) 0h, (Vermelho) 1200h	53
Fig. 36 -Espectros de ATR-FTIR de uma amostra inicialmente não foto-oxidada, com revestimento protetor de radiação UV, durante o envelhecimento acelerado (Azul) 0h, (Vermelho) 1200h.....	54
Fig. 37 -Espectros de ATR-FTIR de uma amostra tratada com <i>RetroBright</i> , durante o envelhecimento acelerado (Azul) 0h, (Vermelho) 1200h	54
Fig. 38 -Espectros de ATR-FTIR de uma amostra tratada com <i>RetroBright</i> , com revestimento protetor de radiação UV, durante o envelhecimento acelerado (Azul) 0h, (Vermelho) 1200h .	55
Fig. 39 - Amostra de ABS foto-oxidado, estado inicial	55
Fig. 40 -Amostra de ABS foto-oxidado, estado inicial	55
Fig. 41 -Amostra após limpeza com o detergente Dehypon LS45®	56
Fig. 42 -Amostra após limpeza com o detergente Dehypon LS45®	56
Fig. 43 -Amostra tratada com plasma atmosférico (20 min). Zona de transição, lado esquerdo tratado, lado direito não tratado	56
Fig. 44 - Amostra tratada com plasma atmosférico (20 min). Zona de transição, lado esquerdo tratado, lado direito não tratado	56
Fig. 45 -Amostra tratada com plasma atmosférico (40 min). Zona de transição, lado esquerdo tratado, lado direito não tratado	56

Fig. 46 - Amostra tratada com plasma atmosférico (40 min). Zona de transição, lado esquerdo tratado, lado direito não tratado	57
Fig. 47 -Amostra tratada com RetroBright. Zona de transição, parte superior tratada, parte inferior não tratada	57
Fig. 48 -Amostra tratada com RetroBright. Zona de transição, parte superior tratada, parte inferior não tratada	57
Fig. 49 -Amostra tratada com RetroBright. Zona de transição, parte superior tratada, parte inferior não tratada	57
Fig. 50 – Amostra tratada com RetroBright e com revestimento protetor de radiação UV, após 1200h de envelhecimento acelerado. Zona de transição, lado esquerdo não tratada e protegida, lado direito tratada e protegida.....	57
Fig. 51 - Amostra tratada com RetroBright e com revestimento protetor de radiação UV, após 1200h de envelhecimento acelerado. Zona de transição, lado esquerdo não tratada e protegida, lado direito tratada e protegida.....	58
Fig. 52 -Amostra não foto-oxidada.....	58
Fig. 53 - Amostra previamente não foto-oxidada, após 1200h de envelhecimento acelerado. .	58
Fig. 54 - Amostra não foto-oxidada, com revestimento protetor de radiação UV. Zona de transição, parte superior sem revestimento, parte inferior com revestimento	58
Fig. 55 -Amostra não foto-oxidada, com revestimento protetor de radiação UV após 1200h de envelhecimento acelerado. Zona de transição, lado esquerdo sem revestimento, lado direito com revestimento	58
Fig. 56 -Amostra não foto-oxidada, com revestimento protetor de radiação UV após 1200h de envelhecimento acelerado. Zona de transição, lado esquerdo sem revestimento, lado direito com revestimento	59
Fig. 57 -Amostra não foto-oxidada, com revestimento protetor de radiação UV após 1200h de envelhecimento acelerado. Zona central, manchada	59
Fig. 58 -Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, antes de envelhecimento acelerado.	59
Fig. 59 -Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, antes de envelhecimento acelerado.	59
Fig. 60 - Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, antes de envelhecimento acelerado.	59
Fig. 61 - Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, após 1200h de envelhecimento acelerado.	60
Fig. 62 -Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, após 1200h de envelhecimento acelerado.	60
Fig. 63 -Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, após 1200h de envelhecimento acelerado.	60
Fig. 64 -Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, após 1200h de envelhecimento acelerado.	60
Fig. 65 -Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, após 1200h de envelhecimento acelerado.	60
Fig. 66 – Primeira parte do questionário “Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections”	61
Fig. 67 – Segunda parte do questionário “Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections”	62

Índice de Tabelas

Tab. 1 – Valores médios de cor (Lab*) em amostras sem tratamento, com tratamento por meios de plasma atmosférico e com tratamento RetroBright. Variação da cor (ΔE^*) após os tratamentos.....	13
Tab. 2 – Medições de rugosidade e ângulo de contacto em amostras sem tratamento, com tratamento por meios de plasma atmosférico e com tratamento RetroBright	14
Tab. 3 – Vibrações características de um ABS (Socrates 2004; “KnowitAll® Software” 2015; Bokria and Schlick 2002).....	15
Tab. 4 – Medições de cor (Lab*) ao Tempo 0h e 1200h de envelhecimento acelerado.	18
Tab. 5 – Medições de rugosidade e ângulo de contacto ao tempo T0h e T1200h de envelhecimento acelerado.	19
Tab. 6 – Diferenças espectrais de um ABS sem tratamento e protecção após 1200h de envelhecimento acelerado	23
Tab. VII -Medições de colorimetria antes e depois da limpeza	33
Tab. VIII -Medições de colorimetria antes e depois do tratamento com plasma atmosférico * 40 minutos de exposição ao plasma atmosférico	36
Tab. IX -Medições de colorimetria antes e depois do tratamento com <i>RetroBright</i> (H ₂ O ₂).....	38
Tab. X -Medições de colorimetria antes e depois da aplicação do revestimento protetor de radiação UV.....	40
Tab. XI - Medições de colorimetria antes e depois de 1200 horas de envelhecimento acelerado	42
Tab. XII -Medições de rugosidade antes da limpeza com o detergente Dehypon LS45®	44
Tab. XIII -Medições de rugosidade antes da limpeza com o detergente Dehypon LS45®	44
Tab. XIV -Medições de rugosidade depois do tratamento com plasma atmosférico	45
Tab. XV - Medições da rugosidade depois do tratamento com RetroBright (H ₂ O ₂)	46
Tab. XVI - Medições de rugosidade após a aplicação do revestimento protetor de radiação UV	46
Tab. XVII -Medições de rugosidade após 1200 horas de envelhecimento acelerado	46
Tab. XVIII -Medições de ângulo de contacto antes da limpeza.....	47
Tab. XIX -Medições de ângulo de contacto depois da limpeza	47
Tab. XX -Medições de ângulo de contacto após tratamento com Plasma atmosférico	48
Tab. XXI -Medições de ângulo de contacto após tratamento com RetroBright (H ₂ O ₂)	49
Tab. XXII -Medições de ângulo de contacto após a aplicação do revestimento protetor contra radiação UV.....	49
Tab. XXIII -Medições de ângulo de contacto após envelhecimento acelerado	49
Os resultados respondidos pelos seis museus foram os seguintes: Tab. XXIV – Resultados ao questionário“Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections”	62

Índice de Gráficos

Gráfico 2 - Variações ΔE após envelhecimento artificial das amostras originalmente não foto-oxidadas	19
Gráfico 1 - Variações ΔE após envelhecimento artificial das amostras previamente tratadas com <i>RetroBright</i> (H_2O_2)	19
Gráfico 4 – Segunda pergunta do questionário “Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections”	25
Gráfico 3 - Primeira pergunta do questionário “Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections”	25
Gráfico 5 – Quarta pergunta do questionário “Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections”	26
Gráfico 6 – Terceira pergunta do questionário “Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections”	26

Símbolos e Abreviaturas

Δ - Variação

λ - Comprimento de onda

μ - Micro

ABS - Acrilonitrilo butadieno estireno

AC - Ângulo de contacto

ATR - Reflexão total atenuada

DCR - Departamento de Conservação e Restauro

DM - Deutsches Museum

EDX - Energia de dispersão de raios X

FCT - Faculdade de Ciências e Tecnologias

FTIR - Espectroscopia de raios de Infravermelhos por Transformada de Fourier

h - Horas

HIPS - Poliestireno de alto impacto

L - Litros

LS - Surfactante de baixa formação de espuma

nm - Nanómetros

PPE - Éter de polifenileno

PVC - Policloreto de vinil

PBT - Polibutadienoteraftalato

PU - Poliuretano

PE - Poliestireno

SAN - Estireno-Acrilonitrilo

SEM -Microscópio electrónico de varrimento

t-Tempo

TEOS-Ortossilicato de tetraetilo

Tg - Temperatura de transição vítrea

TUM- Universidade Técnica de Munique

UNL - Universidade NOVA de Lisboa

UV-Ultravioleta

Ra - Rugosidade aritmética

Rmax - Rugosidade máxima

Rz - Rugosidade média entre dez picos

W-Watts

kV - Kilo Volts

1. Introdução

Durante um levantamento realizado à coleção de informática do Deutsches Museum¹, o fenómeno da foto-oxidação, amarelecimento, foi detetado em mais de 40% das superfícies de 60 computadores analisados e identificados com problemas de degradação. O amarelecimento dos computadores preocupa a curadora da coleção, que receia passar uma imagem negativa do museu aos visitantes, achando que estes poderão considerar os artefactos amarelecidos como artefactos sujos e mal preservados. Neste sentido, a curadora expressou o desejo de remover a camada amarelecida de diversos artefactos expostos na exposição permanente. De acordo com a pesquisa bibliográfica (Marçal 2013) e ainda confirmado por análises efetuadas no DM, sabe-se que, a maioria dos componentes em plástico dos computadores amarelecidos produzidos nos anos 80 e 90, são de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS).

No presente trabalho avaliou-se a eficácia e durabilidade de dois tratamentos oxidativos, bem como a eficácia e durabilidade de um revestimento protetor contra radiação UV. Entendendo-se por eficácia um resultado positivo a curto prazo e durabilidade um resultado positivo a longo prazo. Um dos tratamentos oxidativos estudado neste trabalho, consiste no uso de Plasma atmosférico, tendo como intenção remover a camada superficial amarelecida. Este tipo de tratamento, já foi investigado na área do património cultural e mostrou-se bastante eficaz na remoção de camadas superficiais sujas ou produtos de degradação/corrosão, em materiais como pedra, metais e ainda papel, entre outros (Vohrer et al. 2001), (Totolin and Neamt 2011). No entanto, a aplicação do plasma atmosférico para remover camadas amarelecidas de ABS é inovadora. O outro tratamento oxidativo, estudado neste trabalho, consiste no uso de uma mistura maioritariamente composta por água oxigenada com uma concentração de 30-35%. Esta mistura também conhecida como *RetroBright*, é usada numa escala mundial por diversos colecionadores privados e pelo menos por um museu na Europa (Computer Museum em Wuppertal/Alemanha). No entanto, este mesmo tratamento, foi pouco estudado a nível químico e como tal não se sabe quão eficaz ou nocivo poderá ser. Não descartando também a possibilidade de um dia um objeto tratado com *RetroBright* venha a pertencer a um museu, achou-se interessante investigar se há efeitos nocivos a curto prazo e qual o seu desempenho a longo prazo. O revestimento protetor contra radiação UV, também testado ao longo deste trabalho, é composto por nanopartículas de óxido de titânio (TiO₂), dispersas sobre a superfície das amostras e posteriormente fixas com uma micro camada de ortossilicato de tetraetilo (TEOS). Ficando deste modo, as nanopartículas imergidas no TEOS evitando o seu efeito foto-catalítico e protegendo o substrato da radiação UV. Este tipo de revestimento promete ser bastante estável e eficiente.

Com este trabalho pretende-se responder às questões: Quão eficazes e nocivos são os tratamentos oxidativos (plasma atmosférico e *RetroBright*) na recuperação da cor original das amostras de ABS? Se são eficazes e pouco nocivos, qual a durabilidade destes tratamentos? O uso de um revestimento protetor de radiação UV será eficaz na prevenção/proteção da foto-oxidação em amostras de ABS? Se sim, qual a durabilidade deste revestimento protetor de radiação UV? Que métodos de conservação preventiva usam outros museus que possam ser adotados na coleção de informática no DM?

¹ A seguinte informação foi obtida a partir de uma avaliação realizada por conservadores restauradores que descreveram o estado de alteração de 100 objetos de uma reserva da coleção de informática do Deutsches Museum, no ano de 2015.

1.1 O Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno

O Acrilonitrilo-butadieno-estireno é um copolímero formado por sequências dos monómeros acrilonitrilo, butadieno e estireno (Fig. 1), vulgarmente designado pela sua sigla em língua inglesa, ABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene). Alegadamente o ABS, foi patenteado em meados da década de 1940 (Faes, n.d.), no entanto, muitas empresas patentearam diferentes tipos de ABS, sendo por isso difícil determinar a primeira empresa a patentear o terpolímero (Seymour 1982; Scheirs, John & Priddy 2003). Foi então introduzido no mercado em meados de 1950, tendo diversas utilizações desde malas de viagem, brinquedos, utilização em carros, etc, (Seymour 1982; Shashoua 2008). Embora na literatura o ABS seja designado tanto como copolímero como terpolímero, sabe-se que este é obtido a partir da copolimerização de estireno e acrilonitrilo, também designado como SAN, onde posteriormente o homopolímero de butadieno é enxertado, tendo assim uma estrutura semelhante à apresentada na Fig.2 (Scheirs, John & Priddy 2003). Como tal, podem considerar-se corretas ambas as nomenclaturas: uma vez que se tratam de três homopolímeros, faz sentido a designação de terpolímero; mas igualmente a enxertia de SAN com o polibutadieno, justifica a designação copolímero.

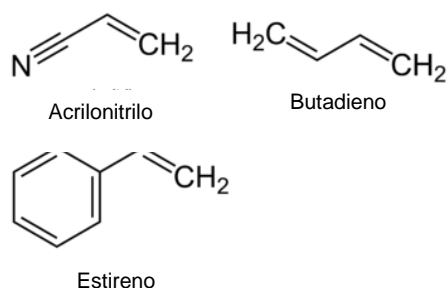


Fig. 1 -Estrutura química dos monómeros constituintes do ABS.²

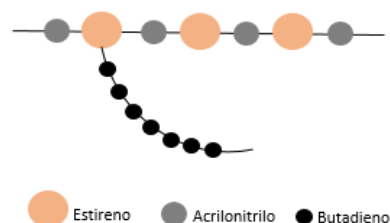


Fig. 2 -Proposta de estrutura polimérica do ABS.³

O ABS insere-se no grupo dos termoplásticos e as proporções da sua composição podem variar entre: 15% a 35% de acrilonitrilo, 40% a 60% de estireno e 5% a 30% de butadieno (Scheirs, John and Priddy 2003; Shimada and Kabuki 1968). O estireno confere uma superfície brilhante e impermeável; o butadieno permite uma maior flexibilidade, mesmo a temperaturas baixas; o acrilonitrilo permite a introdução de grupos polares, o que promove uma melhor interação entre as diferentes cadeias do copolímero, conferindo melhores propriedades mecânicas e ainda promove a fixação de corantes e pigmentos.

É um plástico leve, globalmente rígido, mas cuja rigidez pode ser controlada pelo tamanho da sequência de butadieno. Pode ser transformado em produtos finais por diferentes processos, no entanto, é mais comum à sua moldagem por injeção, sendo possível observar, nestes casos, uma marca redonda nas partes interiores ou inferiores das peças. Tem ainda como vantagem ser um material bastante competitivo em termos de preço/qualidade e reciclável (Tiganis et al. 2002; Shimada and Kabuki 1968; Piton and Rivaton 1997; Jouan and Gardette 1991; Boldizar and Möller 2003).

² Imagem adaptada de: Martins A. *et al*, "Como se fazem televisões eletromecânicas", FEUP – UP, 2013/2014

³ Esquema adaptado de: <http://www.essentialchemicalindustry.org/>

1.2. Foto-oxidação do ABS

A foto-oxidação é um dos principais mecanismos de degradação do ABS (Shimada and Kabuki 1968; Suzuki and Wilkie 1995). O processo de foto-oxidação do ABS, tal como o nome indica, inicia-se pela exposição do copolímero à radiação UV-Vis, degradando primeiramente o componente mais foto-sensível do copolímero, o polibutadieno. Alegadamente este processo de degradação, leva à reticulação do componente de borracha, causando deste modo o decaimento das propriedades elastoméricas do polímero (Jouan and Gardette 1991). Isto resulta, não só no endurecimento do material, como também, no seu amarelecimento superficial (Shimada and Kabuki 1968; Jouan and Gardette 1991; Piton and Rivaton 1997). Num estado avançado da foto-oxidação do ABS, os produtos de oxidação do polibutadieno, podem induzir a oxidação nas unidades repetitivas do poliestireno (Piton and Rivaton 1997).

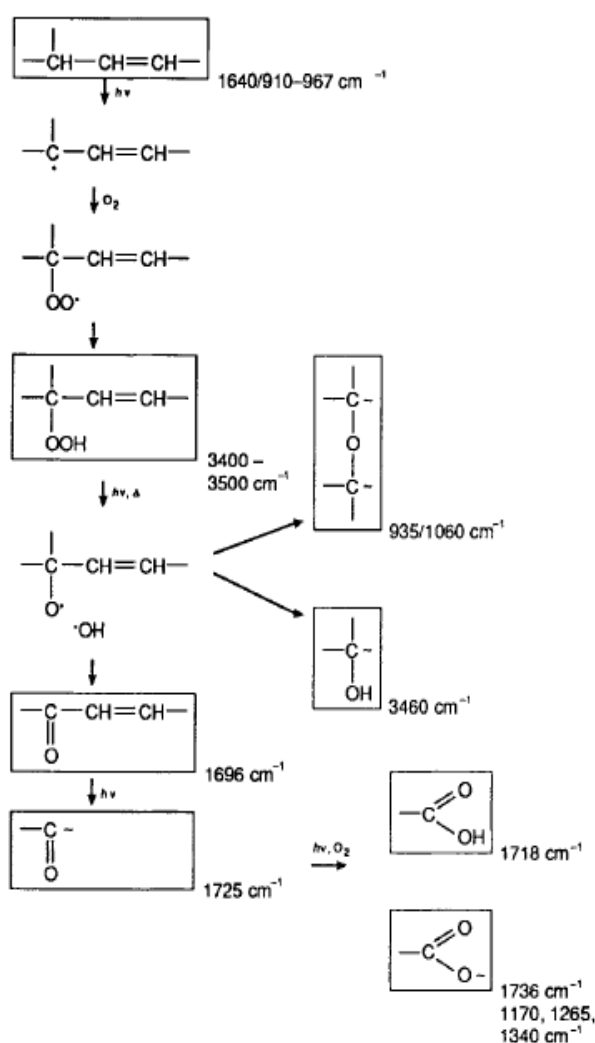


Fig. 3 -Esquema da foto-oxidação do composto Butadieno, pertencente ao ABS (Jouan and Gardette 1991)

Segundo a literatura (Jouan and Gardette 1991; Piton and Rivaton 1997), o mecanismo de foto-oxidação do polímero inicia-se, sob irradiação UV-Vis e a presença de oxigênio, com a formação de hidroperóxidos que geralmente têm tendência a começar a formar-se na posição- α da dupla ligação do polibutadieno, resultando assim em hidroperóxidos α, β -insaturados (Fig.3). Estes hidroperóxidos α, β -insaturados sofrem uma rutura homolítica, resultando em radicais, que por sua vez irão ser os precursores de diversos produtos de foto-oxidação. As principais reações causadas, pelos produtos de foto-oxidação dos hidroperóxidos α, β -insaturados são, as reações de saturação, reações Norrish tipo I e a oxidação de grupos aldeídos. Estes irão levar à formação de ácidos carboxílicos saturados e ainda à formação de ésteres (Fig.3) (Jouan and Gardette 1991; Piton and Rivaton 1997). Quando a degradação do polibutadieno se

encontra num estado avançado, os radicais formados na foto-oxidação deste mesmo composto podem induzir a oxidação nas unidades repetitivas do estireno. Este efeito dá-se quando os átomos de carbono terciários alílicos, que se encontram na zona de enxerto do polibutadieno

com o copolímero SAN, oxidam e formam hidroperóxidos terciários, que por sua vez sofrem uma rutura homolítica e formam macrorradicais. A cisão dos macrorradicais na posição β ocorre e originam cetonas α,β -insaturadas, no componente polibutadieno. Este efeito induz a quebra do enxerto do componente polibutadieno com o copolímero SAN, resultando na formação de um macrorradical no copolímero SAN. Este macrorradical isomeriza e torna-se o precursor da oxidação do componente poliestireno do copolímero SAN, resultando em produtos de foto-oxidação como por exemplo ácido benzoico (Jouan and Gardette 1991; Piton and Rivaton 1997).

1.3. Branqueamento com Água Oxigenada – “RetroBright”

O amarelecimento em polímeros sintéticos, presentes em objetos colecionáveis, como por exemplo computadores, é algo bastante frequente desde os anos 1980-90. Com o intuito de valorizar mais os objetos, os colecionadores privados tentam manter a autenticidade o máximo possível e, para tal, manter a cor original é um facto importante. Com esse objetivo, é bastante usada, pela parte dos colecionadores privados, uma solução de limpeza e branqueamento com base em água oxigenada e outros aditivos para espessar a mistura (Macchi and Ducloux 2011)⁴. Esta mistura é designada como RetroBright. Sabe-se também que, pelo menos um museu europeu, o Computer museum em Wuppertal, Alemanha⁵, faz uso desta mesma mistura em artefactos do seu acervo, recomendando no website do museu o uso deste tratamento, no caso de amarelecimento de objetos constituídos de plástico. Apesar de aparentemente a utilização desta mistura ser comum neste tipo de objetos, estudos químicos sobre este tratamento são raros, tendo sido apenas encontrada uma referência (Macchi and Ducloux 2011). Esse estudo esclarece resumidamente o principal objetivo do uso de peróxido de hidrogénio (H_2O_2), comercialmente vendido como água oxigenada, começando por explicar que através da radiação UV consegue-se a quantidade de energia necessária para iniciar a rutura do H_2O_2 em oxigénio (O), hidrogénio (H) e água (H_2O), que por sua vez se dissocia em prótons (H^+) e grupos hidroxilos (OH^-). Todos estes grupos irão reagir com os produtos de degradação presentes na superfície (alguns deles responsáveis pelo amarelecimento do ABS), formando novas ligações e mais grupos de O_2 , H_2O , OH^- , entre outros (Macchi and Ducloux 2011). No entanto, é sabido que o amarelecimento tem tendência a retornar e em alguns casos, ainda mais intensamente (Macchi and Ducloux 2011). Vários Blogs de colecionadores privados⁴ afirmam ser necessário repetir este tratamento ao fim de três, quatro meses, mas tanto quanto se sabe, nunca ninguém estudou o porquê. Teoricamente, é esperado que as novas ligações resultantes com este tratamento, voltem a sofrer cisão e todas as reações químicas do processo de foto-oxidação do ABS voltem a surgir. Nesse caso, o número de radicais livres será superior ao número de radicais anteriormente existentes na superfície foto-oxidada.

⁴ Blogs respetivos ao tratamento RetroBright: (<http://www.retrobright.com/>); (<http://www.retrofixes.com/2013/10/how-to-clean-whiten-yellowed-plastics.html>); (<http://www.neogaf.com/forum/showthread.php?t=899984>); (<https://www.quora.com/What-is-happening-in-terms-of-a-chemical-process-when-hydrogen-peroxide-is-used-to-restore-discoloured-Lego>)

⁵ Website oficial do ComputerMuseum em Wuppertal – Alemanha: <http://www.cbm-museum-wuppertal.de/>

1.4 Plasma Atmosférico em Património Cultural

Vários autores definem o plasma como sendo um quarto estado da matéria (Fig.4) (Aibéo et al. 2014; Vohrer et al. 2001). O plasma é um meio composto essencialmente por: prótons, neutrões, eletrões (em que a carga total é neutra), e espécies químicas reativas, encontrando-se em estados instáveis ou metastáveis excitados. Este efeito consegue-se ao fornecer-se energia a um gás, induzindo a ionização de algumas moléculas e átomos (Aibéo et al. 2014). Existem maioritariamente dois tipos, diferentes, de plasma, dividindo-se em plasma de fusão (temperatura elevada) e em plasma de descarga de gás (temperatura baixa). O plasma usado no âmbito do património cultural é geralmente de descarga de gás, ou seja, de baixa temperatura. Este tipo de plasma, gera uma reação química de oxidação ou de redução. Um plasma de baixa temperatura à pressão atmosférica pode conceber-se aplicando uma forte corrente elétrica alternada, num gás presente entre dois elétrodos (DBD). O campo elétrico provoca sucessivamente varias reações de ionização. Um grande fluxo de gás empurra os radicais e espécies excitadas para fora da tocha, formando assim a pluma de plasma. As espécies reativas interagem com a superfície submetida a tratamento. Dependendo da mistura de gás o plasma pode ter um efeito redutor ou oxidante (Aibéo et al. 2014).

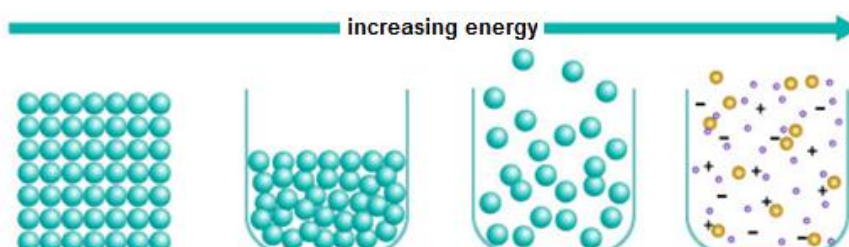


Fig. 4 -Esquema dos estados da matéria("The Story of Matter: Part I" 2014)

O uso de plasma, em condições de vácuo, na área do património cultural não é novidade. Este método foi usado para remoção de bio organismos presentes em suportes de papel, para a eliminação de fuligem e remoção de revestimentos orgânicos superficiais, em pinturas (Aibéo et al. 2014). No entanto, as condições de vácuo podem danificar mecanicamente os artefactos e, além disso, este tipo de tratamento é limitado a pequenos objetos, uma vez que, as câmaras de vácuo têm um tamanho reduzido. Estas limitações levaram ao desenvolvimento do plasma atmosférico, método testado no presente estudo. Este é um método relativamente pouco estudado e usado, quanto é sabido, apenas desde 2007 (Aibéo et al. 2014). O plasma atmosférico foi usado para a limpeza de produtos de corrosão da prata, em daguerreótipos (Ghiocel et al. 2011) e para fins de remoção e deposição de polímeros sintéticos/naturais utilizados para consolidação em pedra (Totolin and Neamt 2011). Foi ainda bastante estudado, pela indústria, com o objetivo de modificar propriedades físicas em superfícies de polímeros naturais ou sintéticos, a fim de lhes conferir impermeabilidade ou molhabilidade (Abenojar et al. 2009).

1.5 Camada protetora de radiação UV à base de TiO₂ e TEOS

O revestimento protetor de radiação UV usado neste estudo, é um revestimento composto por nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) e uma fina camada de ortossilicato de tetraetilo (TEOS). A dispersão da luz por materiais inorgânicos, que contêm partículas de dimensões na gama dos nanómetros, impregnadas numa matriz de polímero, é bastante estudada (Hwang et al. 2003; Lee et al. 2003; Meškinis and Tamulevičienė 2011; Hurum et al. 2003; Toma et al. 2006) e recentemente usada (Nussbaumer et al. 2003; Meškinis and Tamulevičienė 2011).

As nanopartículas de TiO₂ são fotocatalíticas e usadas em vários casos como protetores de radiação UV, devido à sua estabilidade química, relação preço/qualidade e ausência de toxinas (Lee et al. 2003). Existem duas principais formas minerais, físico-quimicamente distintas, de TiO₂, a forma anátase e a forma rutilo (Lee et al. 2003; Nussbaumer et al. 2003; Hurum et al. 2003; Zhou, Ji, and Huang 2012). A forma anátase, tem uma atividade fotocatalítica mais elevada do que a forma rutilo, mas é termodinamicamente menos estável.

Uma das grandes desvantagens no uso das nanopartículas de dióxido de titânio é o efeito fotocatalítico, podendo provocar a fotodecomposição das superfícies onde estas se colocam. Quando as partículas de TiO₂ são irradiadas por uma luz, de comprimento de onda inferior a 420nm, forma-se uma falha na camada de valência (Lee et al. 2003). Eletrões provenientes da irradiação da luz e da falha criada na camada de valência, têm tendência a formar iões superóxidos e grupos radicais hidroxilos, que quando entram em contacto com oxigénio, água e ar, formam reações de oxidação e redução (Lee et al. 2003). No entanto, este mesmo fenómeno, não acontece quando, por exemplo, as nanopartículas de TiO₂ se encontram impregnadas/envolvidas por uma camada de sílica, pois, a camada de sílica não é suscetível a fotodegradação.

O ortossilicato de tetraetilo (TEOS) é um composto à base de sílica, mais propriamente SiC₈H₂₀O₄ (Meškinis and Tamulevičienė 2011). Este mesmo composto, TEOS, e outros derivados de sílica, são utilizados como filmes finos para diversas aplicações, tais como, revestimentos de embalagens para alimentos e produtos farmacêuticos, proteção contra corrosão, entre outros (Fracassi 1997). As propriedades físico-químicas deste composto são bastante estáveis, tendo várias vantagens como a sua transparência, resistência à água e boa capacidade de barreira (Scopece et al. 2009). No entanto, os filmes/revestimentos de TEOS têm algumas desvantagens. Como por exemplo, suscetibilidade à hidrólise, comportamento vítreo, que proporciona baixa flexibilidade, ou seja, baixa resistência mecânica e ainda a desvantagem do alto custo de produção/deposição desta fina camada protetora ou de revestimento (Scopece et al. 2009).

O revestimento protetor de radiação UV, foi aplicado por plasma atmosférico (secção 1.4). Este método é ainda pouco utilizado em património cultural e há indícios na literatura que referem que devido ao comportamento vítreo do TEOS, podem ocorrer fissuras ao longo do filme/revestimento (Scopece et al. 2009). Este fenómeno, pode ser explicado como uma consequência dos diferentes coeficientes de dilatação térmica, entre o substrato e o revestimento. A literatura indica que a repetição cíclica de aquecimento e arrefecimento, devido às passagens consecutivas do jato de plasma, pode induzir estas mesmas fissuras (Scopece et al. 2009).

2. Parte Experimental –Metodologias e Técnicas

2.1 Amostras de ABS

As amostras usadas ao longo desta investigação foram cortadas a partir de um teclado facultado pelo DM para fins de investigação. O objeto facultado é um teclado de escritório da marca Mannesmann Kienzle, modelo MCS 9145, datado de 1986 (Ver Anexo I). A parte superior do teclado possui uma microtextura heterogênea com cavidades com cerca de 4 a 5µm (Fig.5 (a)) e encontrava-se suja e amarelecida (Fig.5 (b)). A parte inferior do mesmo é completamente lisa e de cor bege acinzentado (Fig.5 (c)). Por observação visual e análise da superfície através de FTIR-ATR, considerou-se a parte inferior como não estando foto-oxidada. Várias amostras, com cerca de 2 cm x2cm x 4 mm de espessura, foram cortadas da parte superior e inferior do teclado.

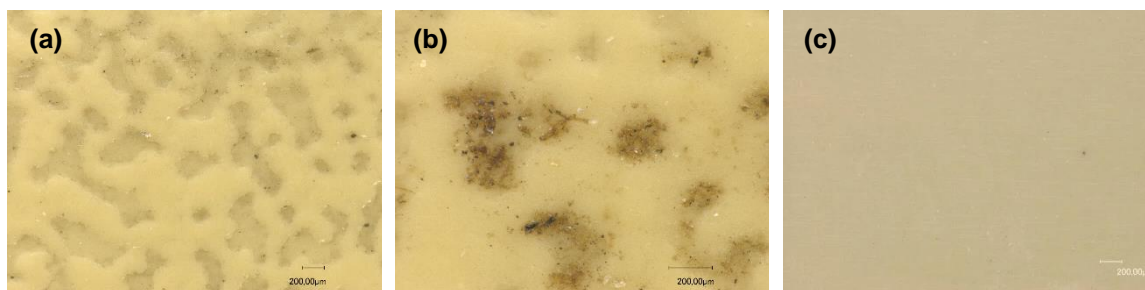


Fig. 5 - (a)Detalhe da microtextura nas amostras da parte superior do teclado. Ampliação 50x **(b)**Detalhe da sujidade nas amostras da parte superior do teclado. Ampliação 200x **(c)**Detalhe da superfície das amostras da parte inferior do teclado. Ampliação 100x

A fim de eliminar um parâmetro das amostras que iria influenciar os valores de propriedades físicas como o ângulo de contacto, a cor e a rugosidade, as amostras da parte de cima do teclado, que apresentavam sujidade (ver Fig.5 (a) e (b)), foram limpas com Dehypon LS45®, um detergente não iónico da BASF. Este detergente é recomendado pelo projeto europeu POPART (Lavédrine *et al*, 2012) para a limpeza de sujidades superficiais e gorduras (ex. sebo, óleo orgânico), que é precisamente o tipo de sujidade que se pode esperar num teclado de computador.

Os dois grupos de amostras (parte superior do teclado/amostras foto-oxidadas e parte inferior do teclado/amostras não foto-oxidadas) foram então subdivididos segundo o esquema apresentado na Figura 6, de forma a testar e avaliar os tratamentos e métodos de proteção descritos abaixo. Refere-se ainda que, em todas as amostras tratadas e/ou protegidas, foi sempre deixada uma margem na parte superior, com cerca de meio centímetro, sem qualquer tratamento. A fim de entender melhor as alterações das amostras de ABS.

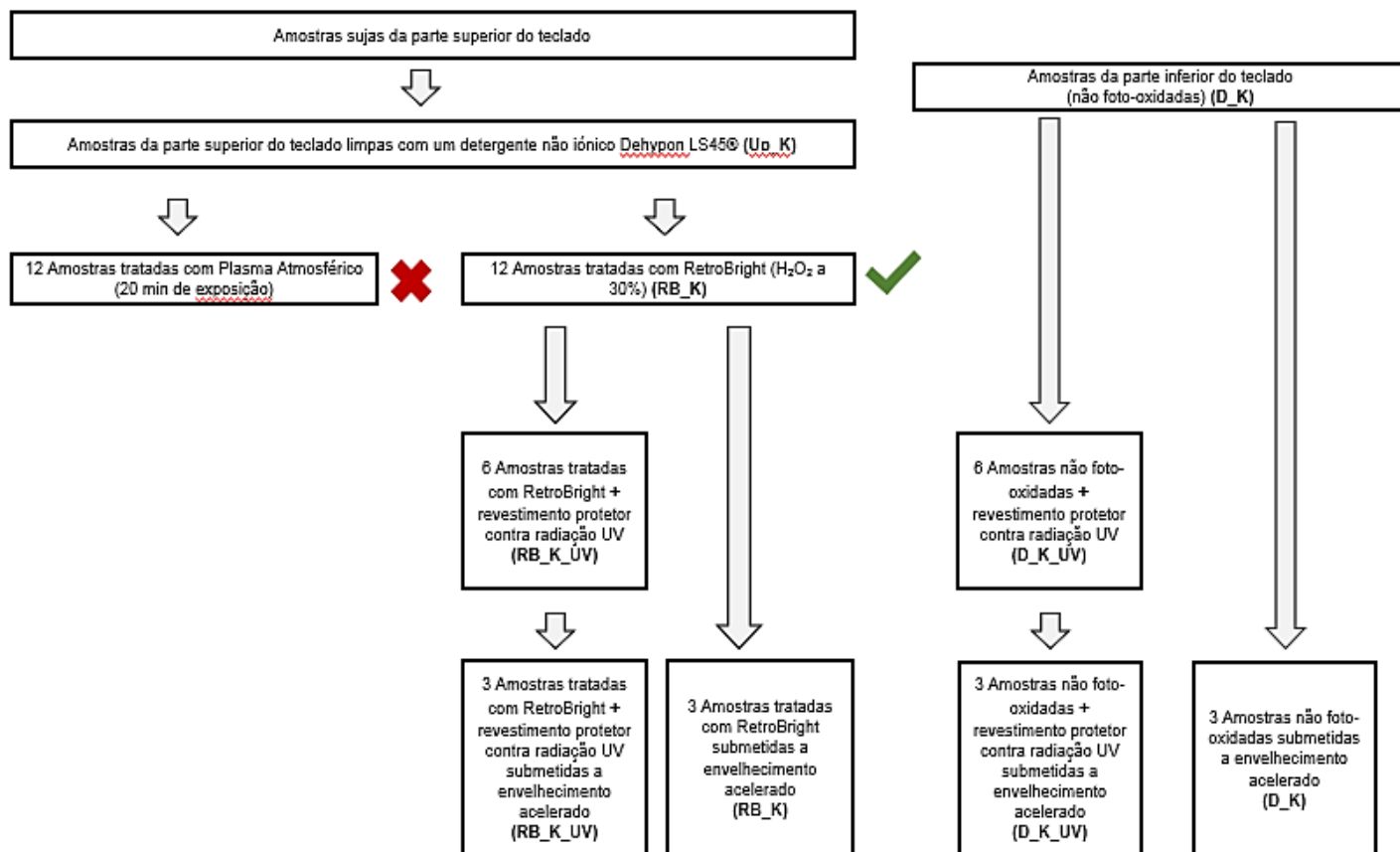


Fig. 6 -Esquema de divisão das amostras para o estudo realizado

Legenda:Up_K / UP_K_UV- Amostras de ABS foto-oxidado com e sem Revestimento protetor;RB_K / RB_K_UV - Amostras tratada com RetroBright com e sem revestimento protetor; D_K / D_K_UV - Amostras de ABS não foto-oxidadas com e sem Revestimento protetor.

2.2 Tratamentos oxidativos para remoção do amarelecimento em superfícies de ABS

2.2.1 RetroBright

O tratamento RetroBright consiste na aplicação de uma mistura composta maioritariamente por H₂O₂, na concentração de 30% e ainda componentes adicionais para engrossar a mistura. A mistura é aplicada sobre a superfície desejada a tratar, e posteriormente envolve-se toda a superfície em película aderente, de modo a que a solução não evapore. Feito isto, expõem-se à radiação UV, cerca de 8 horas (Macchi and Ducloux 2011). Após este período as amostras foram lavadas num banho de ultrassons com água destilada.

2.2.2 Plasma Atmosférico

O tratamento com plasma atmosférico, realizado em cooperação com a empresa Nadir tech, utiliza uma tocha de plasma desenhada para o projeto europeu PANNA e em processo de patenteação [Patelli, A.; Verga Falzacappa, E.; Scopece, P.; Pierobon, R.; Vezzu, S. 2015 Pedido de Patente n. WO / 2015/071746 A1] (Fig.7). A tocha utiliza um sistema de descarga semelhante ao de barreira dielétrica, com dois pares de elétrodos distintos, ligados ao tubo

externo (composto de alumina), juntamente com duas fontes de alimentação que trabalham em diferentes frequências. Os eletrodos superiores encontram-se a 1,5 mm de distância entre si e estão acoplados a uma fonte de alimentação de alta voltagem (HV), que trabalha a uma frequência sintonizável entre 15-20 kHz. O par de eletrodos inferior é constituído por um eletrodo em forma de anel e pelo próprio revestimento/cápsula em volta do jato de plasma. Estes eletrodos estão posicionados na saída do fluxo de gás, onde o tubo de alumina termina e a convergência do fluxo de gás é obtida através de uma peça em forma de cone (PEEK nozzle), composta de plástico, colocada na extremidade. O eletrodo inferior, em forma de anel encontra-se acoplado a um gerador de radio frequências (27,12 MHz), através de uma rede de correspondentes (Seren R601 e Seren AT-6). O gás Árgon (Ar) é fornecido por um tubo de alumina exterior. O papel dos pares de eletrodos HV é acender e manter o plasma, mesmo quando são usadas misturas com o Ar como gás de processo ou para obter concentrações elevadas de precursor. A potência máxima de saída do gerador é da ordem de 12W. O papel do eletrodo de RF é o controlo da densidade do plasma, neste caso a potência máxima do gerador é de cerca de 120W. É também possível fazer passar através do revestimento/cápsula da tocha um gás para arrefecer os eletrodos ou para controlar a atmosfera perto da pluma de plasma, geralmente é utilizado ar ou azoto. O tratamento foi realizado com as seguintes condições: alta voltagem: 9kV, rádio frequências: 110W, mistura de gases: Ar/O₂ 0,4%, fluxo de gás: 10L/min, ar comprimido a 1 bar. O tempo de exposição das amostras foi definido, após vários testes, em 20 min, a fim de reduzir o amarelecimento sem alterar a microtextura das superfícies.

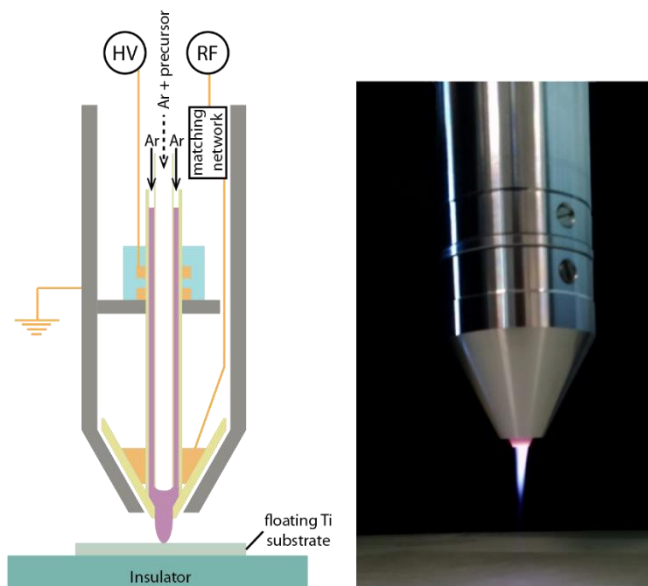


Fig. 7 -Esquema da tocha de plasma atmosférico

2.3 Revestimento protetor contra radiação UV

O revestimento protetor de radiação UV é composto por nanopartículas de TiO₂ (mistura comercial das formas minerais anátase e rutilo, designada “Degussa P25” e fornecida pela Sigma-Aldrich) e uma matriz de TEOS igualmente fornecida pela Sigma-Aldrich. Primeiramente as nanopartículas de TiO₂ (com cerca de 20µm) são depositadas na superfície.

Para tal, com a ajuda de um banho de ultrassons, misturam-se as partículas em pó com etanol, obtendo-se uma solução de 99,95% etanol e 0,05% TiO_2 . Posteriormente, sobre uma placa de aquecimento a cerca de 80°C , coloca-se uma amostra de ABS e, de seguida, com um equipamento de spray automatizado (SPL syringe pump - WPI) programado para injetar 2ml/min, usando uma distância entre o tubo e a amostra de 17,5 cm, pressão do ar a 1 bar e tempo de exposição para cada amostra de 40 segundos, procede-se à aplicação da solução. O etanol serve apenas para facilitar o transporte das nanopartículas e o calor da placa de aquecimento fará com que o mesmo evapore. O equipamento de spray automatizado permite que as nanopartículas sejam aplicadas o mais homogeneamente possível.

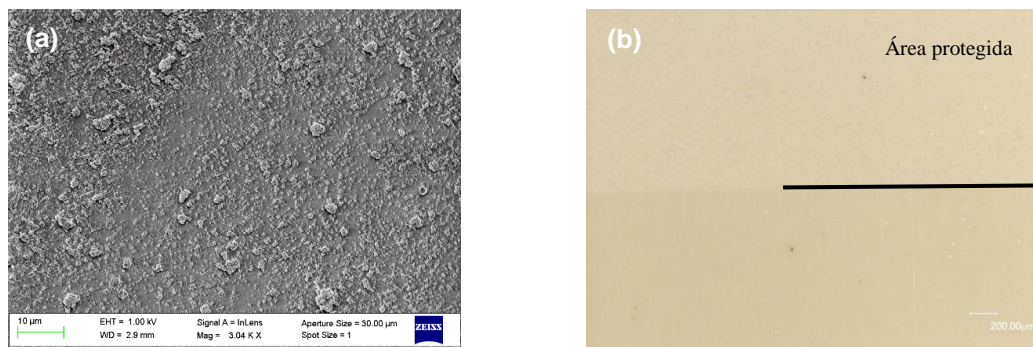


Fig. 8 -Revestimento protetor de radiação UV(a)Vizualização através de SEM (Ampliação 3,04 K x)
(b) Visualização através de MO (Ampliação 100x)

Depois deste passo, as nanopartículas, são fixas com uma micro camada de TEOS (Fig. 8 (a) e (b)). O filme de TEOS é depositado através de plasma atmosférico, usando a mesma tocha descrita na subsecção 2.2.2. O processo de deposição dá-se da seguinte maneira: coloca-se o precursor (TEOS) dissolvido em metilsiloxano, dentro de um recipiente de vidro à temperatura ambiente. Primeiramente é borbulhado com a ajuda de um gás (O_2 , Ar ou mistura de ambos), posteriormente é transportado através do gás de árgon, por meio de um capilar coaxial com o centro de alumina, até à fonte, cuja saída está definida na extremidade do eletrodo em forma de anel. Em condições de fluxo laminar, o design da tocha assegura que a mistura de gás-precursor é introduzida na proximidade da saída do jato de plasma. Ambas as entradas de gás são equipadas com controladores de fluxo de massa (BronkhorstMass-view). Do ponto de vista químico esta deposição é bastante estável e de rápida reticulação. Resumidamente, o processo acontece da seguinte maneira: durante a fase de vapor do precursor, os grupos metilo são queimados e deste modo apenas os grupos SiO são depositados na superfície, sob a forma de moléculas. Para a adesão destes grupos com a superfície apenas necessita da presença dos produtos voláteis do plasma (grupos OH, CO_2 , CO etc.), promovendo uma reticulação instantânea e adesão para com a superfície bastante estável (Fig.9). É de referir que, após esta deposição, as nanopartículas de TiO_2 encontram-se revestidas/embutidas no TEOS, perdendo a capacidade de oxidar a superfície e tendo unicamente a função de dispersão de luz.

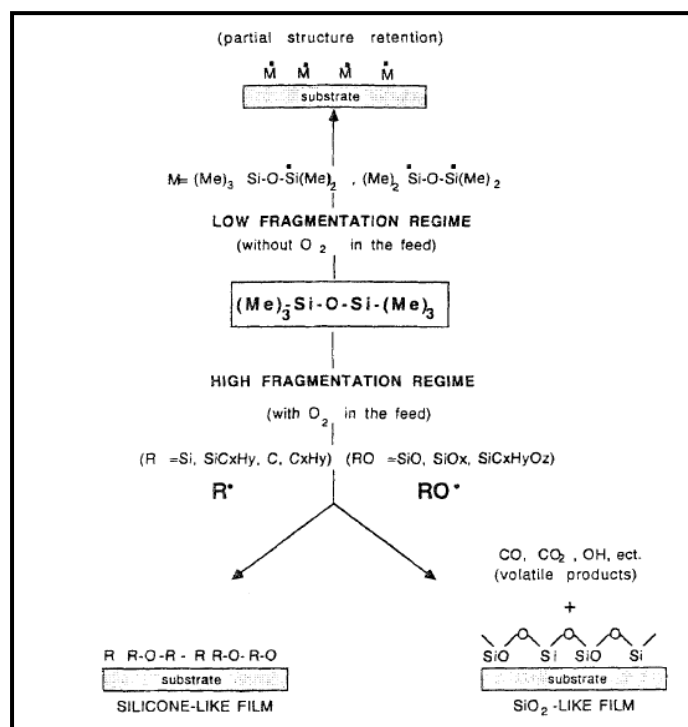


Fig. 9 -Esquema exemplificativo da deposição do revestimento de TEOS através de plasma atmosférico (Fracassi 1997)

As condições usadas para a deposição do TEOS foram as seguintes: alta voltagem: 5.5kV, rádio frequências: 80W, fluxo de gás: Árgon 9.5L/min e Oxigénio 0.5L/min, ar comprimido à pressão de 1 bar, distância entre a tocha e a amostra 1mm. O tempo de exposição das amostras foi de 5min, com uma paragem aos 2:30min para arrefecer ligeiramente as amostras.

2.4 Envelhecimento Artificial

Conforme apresentado na figura 6, parte das amostras foi sujeita a envelhecimento artificial, de forma a testar-se a durabilidade dos tratamentos estudados.

O envelhecimento acelerado foi realizado numa camara de envelhecimento artificial Solar Box 3000 com lâmpada de xénon, filtro UV Outdoor (corta aproximadamente a partir de $\lambda \leq 280-300nm$), CO.FO.ME.GRA e temperatura do corpo negro entre 50-55°C. O ciclo de envelhecimento teve uma duração total de 1200 horas, correspondentes a 3181MJ/m² de irradiação acumulada.

2.5 Métodos analíticos

As análises envolvidas consistiram em espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), com o método de medição de reflexão total atenuada (ATR). As medições foram feitas com o espectrómetro FT-IR Modelo Alpha da Bruker, com célula de diamante como material do campo de medição. As amostras foram medidas diretamente por contacto com o aparelho, o tamanho do campo de medição é de 2 mm de diâmetro. Foram feitas 64 leituras por medida com a resolução de 4cm⁻¹. A fim de excluir possíveis variações espectrais devido a heterogeneidade da superfície, foram efetuadas cinco medições para cada

amostra antes e após tratamento, que são apresentados nos resultados. Usando o software OPUS® os espectros foram normalizados, pelo pico característico da ligação C≡N, localizado na região 2260-2220 cm⁻¹. Segundo a literatura (Jouan and Gardette 1991), este pico não se altera durante os processos de foto-oxidação, sendo por isso usada esta metodologia. As amostras foram ainda analisadas durante o processo de envelhecimento, por ATR-FTIR, usando um espectrómetro da Agilent Technologies, modelo 4300 Handheld FTIR. As amostras foram igualmente medidas diretamente por contacto com o aparelho, o tamanho do campo de medição é de 1,5 mm de diâmetro. Foram feitas 64 leituras por medida com a resolução de 4 cm⁻¹. Estas últimas análises foram medidas três vezes por cada amostra, com os seguintes tempos: 0 horas; 24 horas; 72 horas; 168 horas; 336 horas; 628 horas e 1200 horas.

As medições de colorimetria permitiram avaliar a eficácia dos tratamentos na recuperação da cor original das amostras de ABS. Foi utilizado um espectrofotómetro da Konica Minolta, modelo CM-512m³, iluminante padrão D65/10 e ainda um colorímetro da Datacolor International Microflash, iluminante padrão D65/10. Foram efetuadas, sempre, três medições por amostra, antes e após o tratamento. E durante o processo de envelhecimento, com os seguintes tempos: 0 horas; 24 horas; 72 horas; 168 horas; 336 horas; 628 horas e 1200 horas.

As análises de rugosidade, em perfil, permitiram monitorizar a textura superficial das amostras, antes e após os tratamentos. Este parâmetro é importante monitorizar pois, as amostras possuem uma microtextura original na superfície, que por valores de autenticidade não é desejável ser removida. Foi utilizado um Rugosímetro da Rodenstock, modelo RM600-S, com o método de medição ótica por laser, perfil medido com 5µm no sentido descendente do eixo do Y. Os valores são avaliados segundo a norma DIN EN ISO 4287, mencionando os valores Ra (rugosidade média aritmética), valores Rz (rugosidade média com base em 10 pontos de altura) e valores Rmax (Rugosidade máxima entre o pico e o vale). Foram efectuadas medições antes e após os tratamentos e ainda antes e após o envelhecimento acelerado.

Realizaram-se também medições de ângulo de contacto nas superfícies das amostras, antes e após os tratamentos, bem como antes e após o envelhecimento acelerado. Estas medições permitiram avaliar a polaridade da superfície, a fim de entender se os tratamentos/envelhecimento adicionaram grupos polares às superfícies das amostras, sendo que a partir dos 90° pode-se considerar uma superfície hidrofóbica (Lavédrine, Fournier, and Martin 2012). Usou-se um medidor de ângulo de contacto, da Krüss GmbH Modelo EasyDrop, que consiste num sistema ótico com zoom, foco manual e centragem automática do campo de visão, e software de processamento de imagem, Drop Shape Analysis. Foram utilizadas gotas de água destilada com 4µl e efetuadas cinco medições por amostra.

Para avaliação da superfície, foram adquiridas fotografias por microscopia ótica, usando diversos equipamentos, nomeadamente um microscópio digital da Keyence Modelo VHX-1000, um microscópio automatizado da Leica Modelo DM6000 B e um microscópio ótico Axioplan 2 Imaging da Zeiss, com câmara digital da Nikon DXM1200F acoplada.

O peso de todas as amostras, durante o ciclo de envelhecimento acelerado, foi controlado com uma balança de alta precisão da Mettler, modelo AE 160.

Por fim, foram também efetuadas análises de SEM-EDX, a fim de observar as superfícies

protegidas com o revestimento protetor de radiação UV, bem como a própria camada de revestimento. Usou-se um equipamento da Bruker, modelo QUANTAX 200, com um sistema de EDX que possui um detetor com área ativa de 30 mm² (resolução analítica = 126 eV @ MnK α). Estas análises foram realizadas antes e após o envelhecimento acelerado.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

3.1. Caracterização dos computadores foto-oxidados da coleção de informática do Deutsches Museum

Com o intuito de identificar os polímeros sintéticos que mais amarelecem na coleção, foram analisados por ATR-FTIR, vinte e quatro computadores amarelecidos da coleção de informática do DM. A micro-amostragem foi feita sistematicamente, recolhendo uma amostra da caixa do computador, uma ou duas amostras das teclas e uma amostra do cabo, caso existisse.

A análise por ATR-FTIR a vinte e quatro computadores amarelecidos da coleção de informática do DM permitiu comprovar que, na maioria, são compostos por ABS e ainda por uma mistura de PPE com HIPS. O ABS prevalece também, em maioria, nas teclas. O PVC é o polímero sintético mais comum na constituição dos cabos de computadores (Fig.10 (a), (b) e (c)).

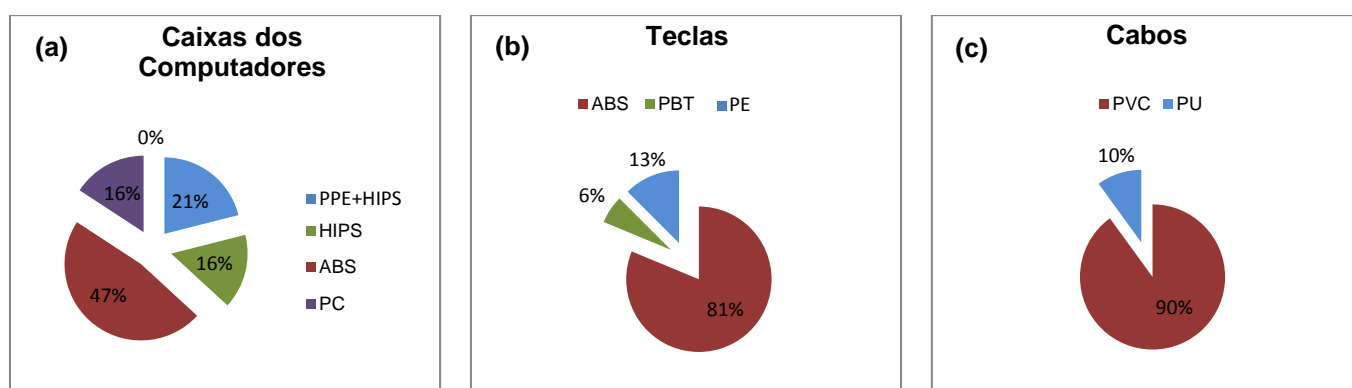


Fig. 10 - Percentagens relativas dos plásticos constituintes de computadores amarelecidos da coleção de informática do DM (a)caixas dos computadores (b)teclas dos teclados (c)cabos dos computadores

3.2. Avaliação da eficácia e nocividade de dois tratamentos oxidativos

As medições de colorimetria, rugosidade e ângulo de contacto contribuíram para avaliar a eficácia e nocividade dos tratamentos oxidativos.

Tab. 1 – Valores médios de cor (Lab*) em amostras sem tratamento, com tratamento por meios de plasma atmosférico e com tratamento RetroBright. Variação da cor (ΔE^*) após os tratamentos.

Amostras	L*	a*	b*	ΔE^*	n ¹	n ²
Sem tratamento	71 ± 0,2	3 ± 0,2	27 ± 0,3	–	27	81
Plasma Atmosférico	72 ± 0,1	2 ± 0,2	24 ± 0,6	2 ± 0,7	12	36
RetroBright (H ₂ O ₂)	76 ± 0,5	1 ± 0,1	15 ± 1,4	13 ± 1,3	12	36

n¹ – numero de amostras; n² – numero de medições

Tab. 2 – Medições de rugosidade e ângulo de contacto em amostras sem tratamento, com tratamento por meios de plasma atmosférico e com tratamento RetroBright

Amostras	Ra [μm]	Rz [μm]	Rmax [μm]	n ¹	n ²	A.C. [°]	n ¹	n ²
Sem tratamento	5,1 \pm 0,7	26,4 \pm 2,8	32,52 \pm 3,3	27	27	82,5 \pm 2	27	135
Plasma atmosférico	4,2 \pm 1,2	20,6 \pm 4,8	24,01 \pm 5,7	12	12	66,3 \pm 11	12	60
RetroBright (H ₂ O ₂)	4,8 \pm 0,8	24,6 \pm 2,0	28,80 \pm 3,7	12	12	80,8 \pm 3	12	60

Ra-rugosidade média aritmética; **Rz**- rugosidade média com base em 10 pontos de altura; **Rmax**-rugosidade máxima entre o pico e o vale; **n¹** – numero de amostras; **n²** – numero de medições

Após o tratamento com plasma atmosférico, a mudança de cor não é facilmente reconhecível pelo o olho humano⁶ (Tab.1) (Habekost 2013), no entanto, observa-se uma diferença de brilho evidente (Fig.11 (a) e (b)). Em relação à rugosidade da superfície, é de salientar que esta diminuiu, tal como demonstram a descida dos valores Ra, Rz e Rmax (Tab.2), este efeito era esperado, uma vez que o tratamento por plasma atmosférico é ligeiramente abrasivo. Sabe-se que a mistura de gases, entre árgon e oxigénio, influencia as propriedades das superfícies tratadas, nomeadamente as propriedades hidrofílicas (Abenojar et al. 2009). Como consequência, após o tratamento, os valores de ângulo de contato diminuíram. No entanto, esta diminuição observou-se apenas em algumas amostras, o que se reflete nos valores elevados de desvio padrão. Este efeito, pode ser explicado devido à aplicação manual do plasma atmosférico, resultando numa exposição heterogénea ao plasma. Note-se, no entanto, que o efeito hidrofílico é conhecido por ser parcialmente reversível com o tempo (Abenojar et al. 2009).

Após o tratamento com a mistura RetroBright, a cor da superfície do ABS mudou claramente (Tab.1) observando-se a superfície com uma cor bege esbranquiçada, idêntica à cor original das amostras⁸ (Fig.11 (c)). A molhabilidade da superfície foi praticamente mantida, uma vez que a média dos valores de ângulo de contacto desceu menos de dois graus. Os valores da rugosidade também se mantiveram praticamente inalterados, decaindo apenas ligeiramente, o que significa que o tratamento não é abrasivo para a superfície.

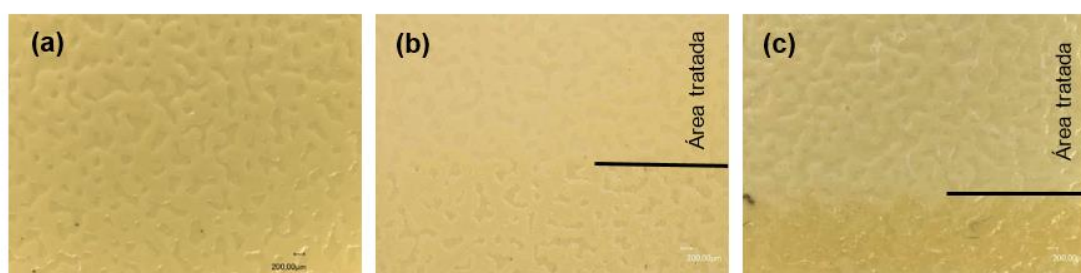


Fig. 11 – Visualização de amostras através de MO **(a)** Sem tratamento (50x) **(b)** Tratada com plasma atmosférico (50x) **(c)** Tratada com *RetroBright* (50x)

⁶ ΔE (CIE Lab*): 0,0 - 0,5 nenhuma diferença de cor; 0,5 – 1 diferença de cor apenas perceptível para observadores experientes; 1-2 diferença de cor minimal; 2 - 4 diferença de cor perceptível; 4 – 5 diferença de cor significativa; > 5 cores diferentes (Habekost 2013)

A análise por espectroscopia FTIR-ATR, realizada antes e depois de ambos os tratamentos, permitiu seguir eventuais alterações químicas nas superfícies. Para uma melhor análise dos espectros, identificam-se primeiramente os picos característicos do polímero sintético ABS na tabela 3. De uma forma geral, as diferenças espectrais, após os tratamentos, não são significativas. No entanto, observa-se nas amostras tratadas com plasma atmosférico (Fig. 14), um ligeiro aumento na região características dos grupos OH ($3600-3200\text{ cm}^{-1}$), esta região tem tendência a aumentar devido à foto-oxidação do polímero (Bokria and Schlick 2002). É ainda visível um ligeiro aumento dos picos a 2923cm^{-1} e 2854cm^{-1} , pertencentes a vibrações de distensão assimétrica das ligações CH_2 , bem como um ligeiro aumento no pico a 1715cm^{-1} . Este último pico está associado a produtos de degradação, nomeadamente grupos carbonilo (C=O), aparecendo apenas quando o ABS se encontra foto-oxidado. É igualmente visível um ligeiro aumento nas bandas da região dos grupos éster ($1100-1000\text{cm}^{-1}$). Estas pequenas variações espectrais podem dever-se a deposição de grupos OH, através do plasma atmosférico. Nas amostras tratadas com a mistura RetroBright (Fig.13), observa-se uma diminuição ligeira no pico a 1734cm^{-1} , associado aos grupos C=O , bem como, uma diminuição dos picos na região dos grupos éster ($1100-1000\text{cm}^{-1}$). Estas diferenças espectrais poderão estar relacionadas com a eficácia do tratamento RetroBright, na recuperação da cor original das amostras, uma vez que, as bandas que diminuíram ligeiramente de intensidade, estão maioritariamente associadas a produtos de foto-oxidação. No entanto seriam necessárias mais análises para certificar a causa destas alterações espectrais.

Tab. 3 – Vibrações características de um ABS(Bokria and Schlick 2002; “KnowitAll® Software” 2015;Socrates 2004)

Número de onda (cm^{-1})	Intensidade relativa	Vibrações Principais
3090-3070 cm^{-1}	Fraca	Distensão (anel)
3065-3045 cm^{-1}	Média	Distensão (anel)
3030-3020 cm^{-1}	Média/Fraca	Distensão (anel)
2940-2915 cm^{-1}	Forte	Distensão assimétrica CH_2
2890-2880 cm^{-1}	Fraca	Distensão CH_2
2870-2840 cm^{-1}	Fraca	Distensão assimétrica CH_2
2260-2220 cm^{-1}	Forte	Distensão $\text{C}\equiv\text{N}$
1615-1590 cm^{-1}	Média	Vibrações do anel
1590-1575 cm^{-1}	Média	Vibrações do anel
1510-1485 cm^{-1}	Forte	Vibrações do anel
1465-1440 cm^{-1}	Forte	Vibrações do anel
1035-1010 cm^{-1}	Média/Fraca	Deformação do anel
980-950 cm^{-1}	Forte	Deformação CH
915-905 cm^{-1}	Média	Deformação $\text{CH}=\text{CH}_2$
770-730 cm^{-1}	Forte	Deformação do anel
710-690 cm^{-1}	Forte	Deformação do anel
560-530 cm^{-1}	Média	Deformação do anel

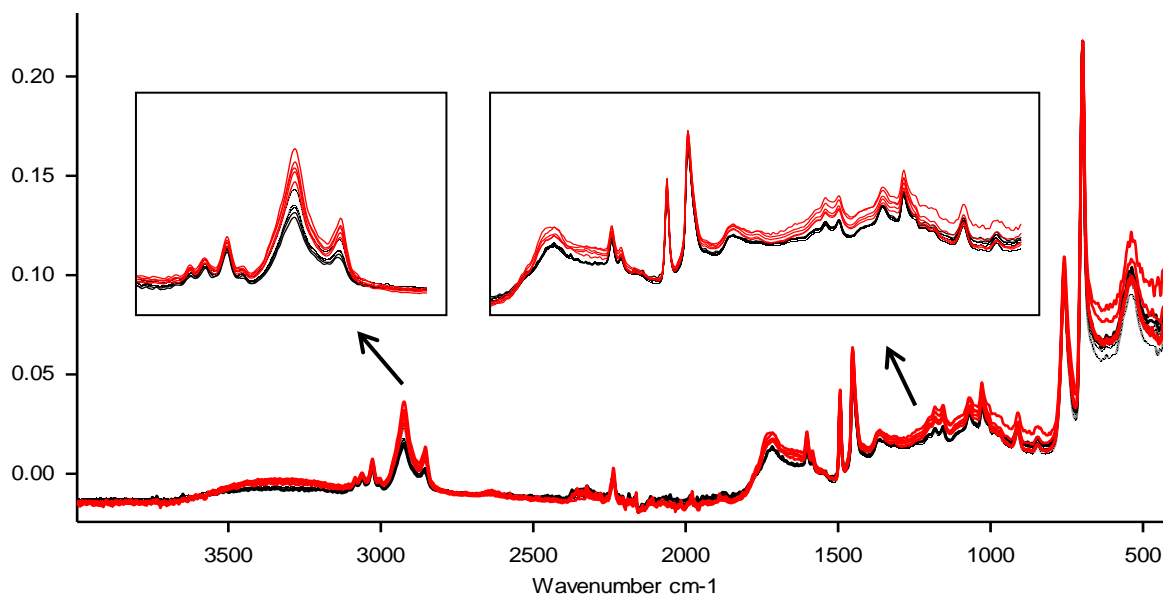


Fig. 12 -Espectros de ATR-FTIR de uma amostra antes (**preto**) e após tratamento com plasma atmosférico (**vermelho**)

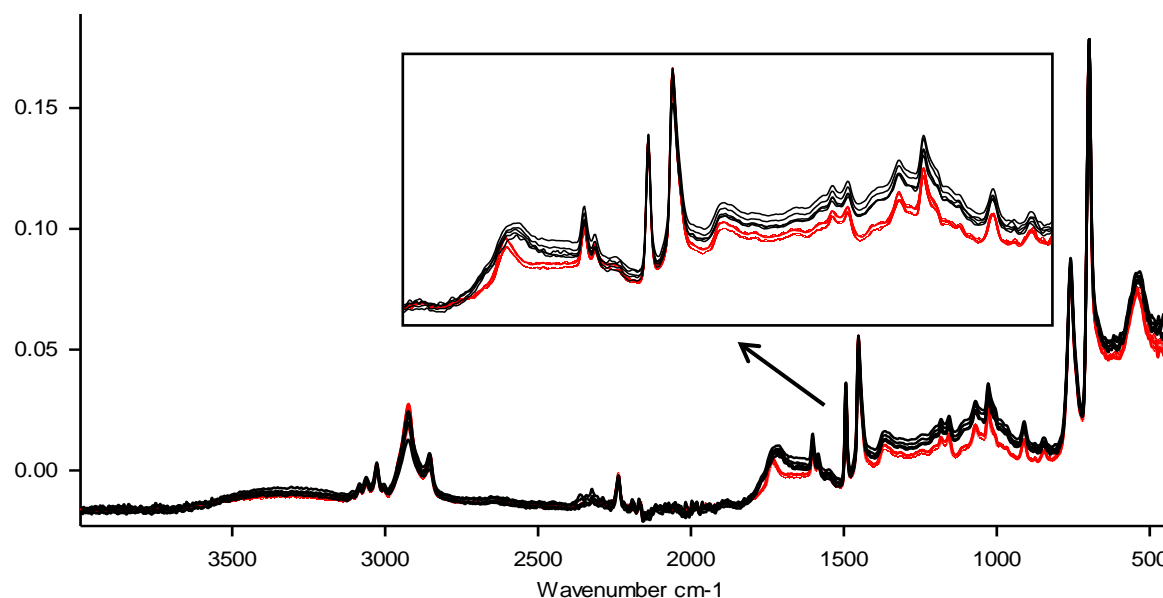


Fig. 13 -Espectros de ATR-FTIR de uma amostra antes (**Preto**) e após tratamento com *RetroBright* (**Vermelho**)

A avaliação da eficácia e nocividade dos dois tratamentos oxidativos, a curto prazo, foi bastante distinta. Foi possível concluir que, o tratamento com a mistura *RetroBright* é eficaz em restaurar a cor original das amostras de ABS (Fig.11 (c)) e não altera significativamente a sua microtextura. O facto de o tratamento introduzir grupos de hidrogénio e grupos hidroxilos que não interferem com os valores de ângulo de contacto, leva a sugerir a hipótese de estes grupos terem reagido com os radicais existentes nas superfícies. Esta hipótese é corroborada pela análise dos espectros de ATR-FTIR, que indicam haver um decréscimo das bandas características dos produtos de degradação (Fig.13). O tratamento com plasma atmosférico, após 20 min de exposição, não foi eficaz em restaurar a cor original das amostras (Fig.11 (b)). Alterou ligeiramente a polaridade das superfícies e reduziu a microtextura original das mesmas. No entanto, o mesmo tratamento com um período de exposição mais longo, cerca de 40 min, já seria eficaz em restaurar a cor original (ver anexo VI). Contudo, seria bastante abrasivo para as

amostras, causando a perda completa da microtextura original e reduzindo assim a autenticidade das mesmas, pois a textura original está ligada à função do teclado, servindo para causar mais atrito entre os dedos e as teclas durante o seu manuseamento. Outro aspecto pouco promissor do tratamento com plasma atmosférico, é o aumento ou a introdução de produtos voláteis na superfície das amostras, como se pode observar nos espectros de ATR-FTIR (Fig.12), sendo estes potenciais precursores de novas reações. Assim sendo, o tratamento com plasma atmosférico foi considerado indesejável para este estudo e não foi testado na continuação do plano de trabalho.

3.3. Avaliação da eficácia e durabilidade do revestimento protetor de radiação UV

Após a aplicação do revestimento protetor de radiação UV, pode observar-se pequenas alterações nas propriedades físico-químicas das amostras. Visualmente o revestimento é praticamente impercetível (ver fig.14 (a), (b) e ver as medições médias de colorimetria na tabela IV no anexo II)). Em relação à rugosidade, nas amostras com micro-textura, nota-se o decréscimo em cerca de $1\mu\text{m}$ e nas amostras lisas, nota-se um acréscimo de cerca de $1\mu\text{m}$, devido à presença de uma nova camada, nomeadamente o revestimento protetor (ver tabela X do anexo III). No entanto, a molhabilidade/polaridade das amostras aumentou bastante (ver tabela XVI no anexo IV), possivelmente devido à aplicação da camada de TEOS através do plasma atmosférico. Através de análises de SEM-EDS, é possível verificar que a distribuição das nanopartículas é heterógena (Ver fig. 16 (a)) e que a análise elementar, por EDS, mostra uma clara presença de titânio (Ti) e silício (Si) (ver fig. 17 e 18).

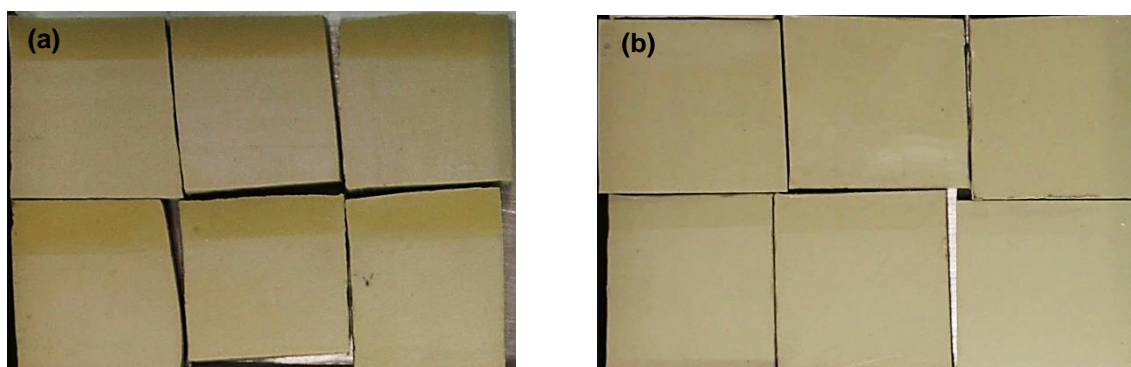


Fig. 15 – Amostras antes do envelhecimento acelerado, com (amostras de baixo) e sem (amostras de cima) revestimento protetor de radiação UV (a) Amostras tratadas com RetroBright (b) Amostras não foto-oxidadas

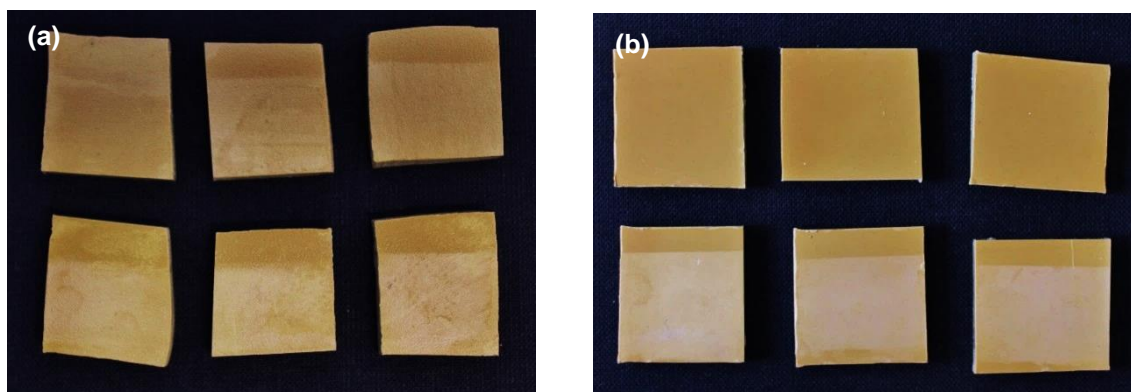


Fig. 14 -Amostras após 1200h de envelhecimento acelerado, com (amostras de baixo) e sem (amostras de cima) revestimento protetor de radiação UV (a) Amostras tratadas com RetroBright (b) Amostras sem envelhecimento acelerado

Ao fim de 1200 horas de envelhecimento acelerado, foi possível observar uma mudança de cor em todas as amostras (Fig.14 (a), (b) e Fig. 15 (a), (b)) (Tab.4). No entanto, nas amostras protegidas com o revestimento protetor de radiação UV, verificou-se uma menor variação da cor, a partir das 200h de envelhecimento acelerado, sendo possível observar no gráfico 1 a progressão do amarelecimento das amostras da parte inferior do teclado (com e sem revestimento protetor de radiação UV) (Fig.14 (b) e 15 (b)). É igualmente observável no gráfico 2, este mesmo efeito nas amostras previamente tratadas com *RetroBright* (com e sem revestimento protetor de radiação UV). No entanto é de notar que ambas as amostras protegidas com revestimento, têm uma rápida alteração de cor até às 200-300 horas. Este efeito necessita de ser mais estudado e analisado.

É ainda importante referir que em todas as amostras previamente tratadas com *RetroBright*, ao fim das 1200 horas de irradiação, se verifica uma superfície manchada (Fig.16 (a) e anexo VI). Este efeito pode ser causado pela heterogeneidade da aplicação da mistura *RetroBright*. Pode-se concluir, que a curto prazo, este tratamento é eficaz na recuperação da cor original das amostras, no entanto, a longo prazo, o amarelecimento volta e pode causar manchas na superfície das mesmas. No entanto, ao contrário do que seria esperado, observa-se que após o envelhecimento acelerado o amarelecimento das amostras tratadas com *RetroBright*, não é mais intenso que o amarelecimento antes do tratamento, (Tab.1 e Tab.4) (Fig.15 (a) e Fig.16 (a)).

Tab. 4 – Medições de cor (Lab*) ao Tempo 0h e 1200h de envelhecimento acelerado.

Amostras	L* t0h	L* t1200h	a* t0h	a* t1200h	b* t0h	b* t1200h	ΔE	n ¹	n ²
Up_K	72,5 ± 0,06	67,5 ± 0,08	6,6 ± 0,1	3,9 ± 0,02	28 ± 0,14	29 ± 0,03	5,82 ± 0	1	3
Up_K_UV	73,6 ± 0,30	71,2 ± 0,49	6,4 ± 0,02	2,8 ± 0,23	27,1 ± 0,10	21,3 ± 0,45	7,24 ± 0	1	3
RB_K	76,4 ± 0,04	68,8 ± 0,18	3,3 ± 0,05	3,8 ± 0,10	15,2 ± 0,07	27,8 ± 0,11	14,6 ± 0,83	3	9
RB_K_UV	76,3 ± 0,50	70,8 ± 0,09	4,1 ± 0,02	3,3 ± 0,01	18,3 ± 0,01	23,3 ± 0,14	6,6 ± 1,46	3	9
D_K	72,4 ± 0,03	59,8 ± 0,02	3,3 ± 0,006	6,1 ± 0,03	18,4 ± 0,10	31,3 ± 0,03	18,2 ± 1,22	3	9
D_K_UV	73,6 ± 0,01	68,8 ± 0,02	3,2 ± 0,01	2,8 ± 0,01	17,4 ± 0,03	21,4 ± 0,12	6,2 ± 0,81	3	9

Legenda: Up_K / UP_K_UV- Amostras de ABS foto-oxidado com e sem Revestimento protetor; RB_K / RB_K_UV - Amostras tratada com RetroBright com e sem revestimento protetor; D_K / D_K_UV - Amostras de ABS não foto-oxidadas com e sem Revestimento protetor (Ver fig.6); n¹ – número de amostras; n² – número de medições

As medições de rugosidade e ângulo de contacto, tal como referido na subsecção 2.5, foram apenas efetuadas antes e após 1200 horas de envelhecimento acelerado. Observou-se que, a rugosidade da superfície das amostras se manteve praticamente inalterável durante o envelhecimento artificial (Tab.5). No que diz respeito às medições de ângulo de contacto, pode-

se observar que existe uma grande variação na polaridade da superfície das amostras após o envelhecimento acelerado (Tab.5). Sendo que, as amostras sem revestimento protetor se tornaram mais hidrofílicas, à exceção das amostras previamente não foto-oxidadas, que não mostraram alteração na molhabilidade da superfície. As amostras protegidas com o revestimento, mostram um ligeiro aumento da hidrofobia da superfície. Este efeito poderá dever-se à formação de radicais, no caso das amostras não protegidas, mas no caso das amostras protegidas com o revestimento, este efeito poderá dever-se ao método de aplicação do TEOS, por meios de plasma atmosférico. Nomeadamente a possibilidade de a polaridade das superfícies, inicialmente, ter sido causada pela aplicação do TEOS com o plasma atmosférico, e de acordo com a literatura (Abenojaret al. 2009) este efeito é reversível com o passar do tempo. No entanto, são necessárias mais análises para verificar a causa deste efeito.

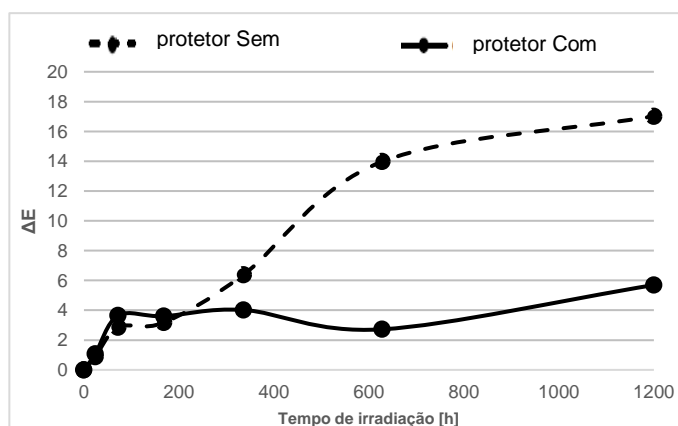


Gráfico 1 - Variações ΔE após envelhecimento artificial das amostras originalmente não foto-oxidadas

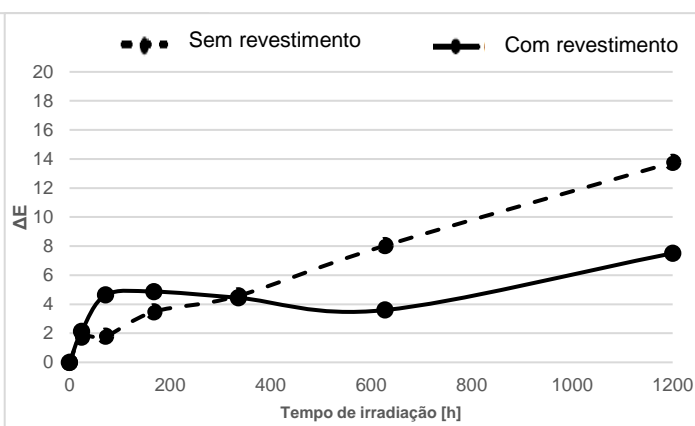


Gráfico 2 - Variações ΔE após envelhecimento artificial das amostras previamente tratadas com *RetroBright* (H₂O₂)

Tab. 5 – Medições de rugosidade e ângulo de contacto ao tempo T0h e T1200h de envelhecimento acelerado.

Amostras	Ra t0h	Ra t1200h	Rz t0h	Rz t1200h	Rmax t0h	Rmax t1200h	n ¹	n ²	A.C. t0h	A.C. t1200h	n ¹	n ²
	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]			[°]	[°]		
Up_K	5,5 ± 0	5,5 ± 0	26,5 ± 0	26,7 ± 0	32,4 ± 0	31,3 ± 0	1	1	81,4 ± 4,4	51,3 ± 4,2	1	5
Up_K_UV	4,8 ± 0	4,6 ± 0	22,2 ± 0	24,2 ± 0	28,2 ± 0	27,1 ± 0	1	1	30,2 ± 3,3	51,2 ± 5,4	1	5
RB_K	5,1 ± 0,5	4,5 ± 0,4	24,7 ± 1,9	23,8 ± 1,8	29,1 ± 2,8	29 ± 3	3	3	80,1 ± 3,1	62,2 ± 19,4	3	15
RB_K_UV	4,6 ± 0,9	4,8 ± 0,07	23,3 ± 2,3	22,9 ± 1,2	26,9 ± 2,7	28,2 ± 3,7	3	3	27,6 ± 2,4	49,4 ± 16,8	3	15
D_K	0,4 ± 0,5	0,5 ± 0,03	4,9 ± 0,3	5,2 ± 0,5	6,5 ± 0,02	6,6 ± 0,6	3	3	59,7 ± 12,2	60,84 ± 11,4	3	15
D_K_UV	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,01	7,9 ± 0,8	8,1 ± 0,3	8,7 ± 0,8	8,9 ± 0,3	3	3	27,4 ± 5,9	51,4 ± 27	3	15

Legenda: Up_K / UP_K_UV- Amostras de ABS foto-oxidado com e sem Revestimento protetor; RB_K / RB_K_UV - Amostras tratada com RetroBright com e sem revestimento protetor; D_K / D_K_UV - Amostras de ABS não foto-oxidadas com e sem Revestimento protetor (Ver fig.6); n¹ – número de amostras; n² – número de medições

Analizadas as imagens de SEM, após o envelhecimento acelerado (Fig.16 (a), (b)), é possível perceber que a camada de TEOS, que fixa as nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), sofreu fissuras e em algumas zonas até mesmo destacamentos. Este efeito poderá ser uma das causas para que o revestimento protetor contra a radiação UV não tenha resultado da melhor maneira. Deixando a superfície das amostras ligeiramente exposta à radiação UV, que por sua vez, resultou num ligeiro amarelecimento heterogêneo das mesmas, após o envelhecimento acelerado. Na literatura (Scopece et al. 2009) explica-se este efeito como sendo causado devido à diferença do coeficiente de dilatação térmica entre o substrato e o revestimento TEOS. Supondo que, as repetições cíclicas de aquecimento e arrefecimento, causadas devido à passagem do jato de plasma, induzam a uma fadiga térmica do TEOS, formando-se consequentemente fissuras/destacamentos no revestimento, levando também ao destacamento das nanopartículas de TiO_2 embutidas no revestimento (Scopece et al. 2009). No entanto, as fissuras mencionadas no artigo (Scopece et al. 2009) aparecem após a aplicação da camada de TEOS. Pondo em dúvida se, no presente caso de estudo, as micro fissuras já estariam presentes no revestimento antes do envelhecimento acelerado e simplesmente não estariam visíveis nas imagens de SEM, devido às nanopartículas ou devido à sua espessura reduzida. Seriam necessários mais testes para poder clarificar este fenómeno.

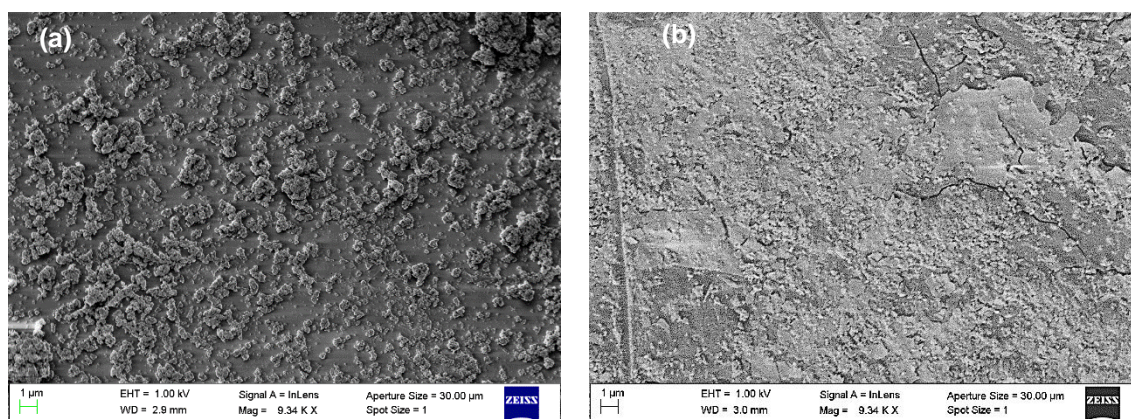


Fig. 16 -Imagem de SEM de uma amostra com o revestimento protetor de radiação UV aplicado **(a)** 0h de envelhecimento acelerado (Ampliação 9.34 K x) **(b)** 1200h de envelhecimento acelerado (Ampliação 9.34 K x)

Através da análise elementar por meio de espectroscopia de Raio-X dispersiva de energias (EDS), pode-se observar que as amostras antes do envelhecimento acelerado continham titânio (Ti) pertencente às nanopartículas (Fig.18), bem como silício (Si) do revestimento TEOS (Fig.19). No entanto, após as 1200h de envelhecimento não foi possível identificar o titânio (Ti), pertencente às nanopartículas, em algumas amostras (Fig. 20). Ainda que, sejam necessárias mais análises para verificar se este efeito ocorre em todas as amostras, esta observação leva a crer que algo aconteceu durante o processo de envelhecimento, podendo estar possivelmente relacionado com variações nanometricamente dimensionais, derivadas da temperatura, ou seja, o efeito vítreo do revestimento TEOS.

A análise por ATR-FTIR, tal como referido na subsecção 2.5, foi realizada durante o envelhecimento acelerado com os seguintes tempos: 0 horas; 24 horas; 72 horas; 168 horas; 336 horas; 628 horas e 1200 horas (ver anexo V). Esta análise permitiu acompanhar a formação dos produtos de foto-oxidação durante o envelhecimento acelerado (Tab.6). De uma forma geral, a radiação UV-Vis ($\lambda \geq 280\text{-}300\text{nm}$), causou a formação de diferentes produtos de degradação. Estes efeitos resultaram na alteração, do perfil, da banda na região de distensão – OH (entre $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$), formaram um novo pico intenso (a 1709 cm^{-1}) característico da formação de ácidos carboxílicos (C=O), e ainda, um aumento das bandas na região dos ésteres ($1200\text{-}1000\text{cm}^{-1}$) mais propriamente vibrações de distensão C-O-C, também derivadas da formação de produtos de foto-oxidação (Bokria and Schlick 2002; Piton and Rivaton 1997; Jouan and Gardette 1991). Foi ainda possível confirmar a presença do revestimento protetor de radiação UV, antes e após o envelhecimento acelerado (Fig.21 e 23), observando-se as bandas características das ligações Si-O-Si (a 1155 cm^{-1} e a 1071 cm^{-1}), pertencentes ao TEOS (Scopece et al. 2009; Gauree et al. 2016). Seria esperado observar-se diferenças espectrais nas amostras previamente não foto-oxidadas, com e sem revestimento protetor de radiação UV, nomeadamente distintas intensidades das bandas características dos produtos de foto-oxidação, no entanto estas diferenças não foram visíveis, possivelmente devido à difícil aquisição de espectros por ATR-FTIR após o envelhecimento acelerado das amostras (Fig.20 e Fig.21). Esta mesma diferença espectral também não é visível nas amostras previamente tratadas com *RetroBright* (Fig.22 e Fig.23). Podendo-se concluir que, o revestimento protetor de radiação UV é de facto efetivo a nível ótico, no entanto a nível químico seriam necessárias mais análises para entender melhor as diferenças espectrais referenciadas. Quanto às amostras tratadas com *RetroBright*, o aumento da intensidade das bandas, características dos produtos de foto-oxidação, pode estar relacionado com o tratamento em si. Uma vez que, tal como referido anteriormente, este tratamento tem tendência a acelerar o processo de foto-oxidação com o tempo (Macchi and Ducloux 2011).

A avaliação da durabilidade do revestimento protetor de radiação UV, mostrou que o método de aplicação, através de plasma atmosférico, apesar de ser uma mais-valia em termos de controlo da espessura da camada depositada e da rápida reticulação, devido aos grupos hidroxilos presentes no plasma atmosférico, necessita de mais ensaios a fim de otimizar as suas propriedades a longo prazo. É necessário otimizar a sua deposição, de modo a evitar fissuras e destacamentos, para obter-se uma maior proteção contra a radiação UV a longo prazo. No entanto, os resultados obtidos no subcapítulo 3.3, foram bastante positivos, para uma primeira tentativa de aplicação sobre um polímero sintético.

Em relação à durabilidade do tratamento oxidativo *RetroBright*, pode-se concluir que o efeito visual não tem tanto impacto quanto o esperado. No entanto, a nível químico, os produtos de foto-oxidação tendem a aparecer mais intensamente, nos espectros de ATR-FTIR, do que os de um ABS não tratado com *RetroBright* e igualmente submetido a envelhecimento acelerado. Sendo esperado, mais rapidamente, o decaimento a longo prazo do polímero sintético após o tratamento com *RetroBright*.

Tab. 6 – Diferenças espectrais de um ABS sem tratamento e protecção após 1200h de envelhecimento acelerado

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibrações Principais	Alteração da intensidade relativa após degradação	Alteração do perfil do pico após degradação
3600-3000 cm ⁻¹	Distensão OH	Intensidade aumenta	Região aumenta e torna-se mais curva
3090-3070 cm ⁻¹	Distensão (anel)1	Intensidade diminui	-
3065-3045 cm ⁻¹	Distensão (anel)2	Intensidade diminui	-
3030-3020 cm ⁻¹	Distensão (anel)2	Intensidade diminui	-
2940-2915 cm ⁻¹	Distensão assimétrica CH ₂	Intensidade aumenta ligeiramente	Tornam-se menos definido
2870-2840 cm ⁻¹	Distensão assimétrica CH ₂	Intensidade aumenta	Tornam-se menos definido
2260-2220 cm ⁻¹	Distensão C≡N2	Manteve	Manteve
1709 – 1600 cm ⁻¹	Distensão C=O	Intensidade aumenta	Aparecimento de um novo pico, devido à formação de ácidos carboxílicos
1615-1590 cm ⁻¹	Vibrações do anel2	Intensidade aumenta	Intensidade aumenta
1510-1485 cm ⁻¹	Vibrações do anel2	Intensidade aumenta ligeiramente	-
1465-1440 cm ⁻¹	Vibrações do anel2	Intensidade aumenta ligeiramente	-
1200-1000 cm ⁻¹	Distensão C-O-C	Intensidade das bandas aumentam	Bandas a 1260cm ⁻¹ e 1250cm ⁻¹ aumentam de largura perdendo o pico a 1260 cm ⁻¹
1035-1010 cm ⁻¹	Deformação do anel1	Intensidade aumenta ligeiramente	-
980-950 cm ⁻¹	Deformação CH ₂	Desaparecimento do pico a 966 cm ⁻¹	Desaparecimento do pico a 966 cm ⁻¹
915-905 cm ⁻¹	Deformação CH=CH ₂	Diminuição da intensidade do pico a 912 cm ⁻¹	Diminuição da intensidade do pico a 912 cm ⁻¹
770-730 cm ⁻¹	Deformação do anel2	Manteve	Manteve
710-690 cm ⁻¹	Deformação do anel2	Manteve	Manteve
560-530 cm ⁻¹	Deformação do anel1	Manteve	Manteve

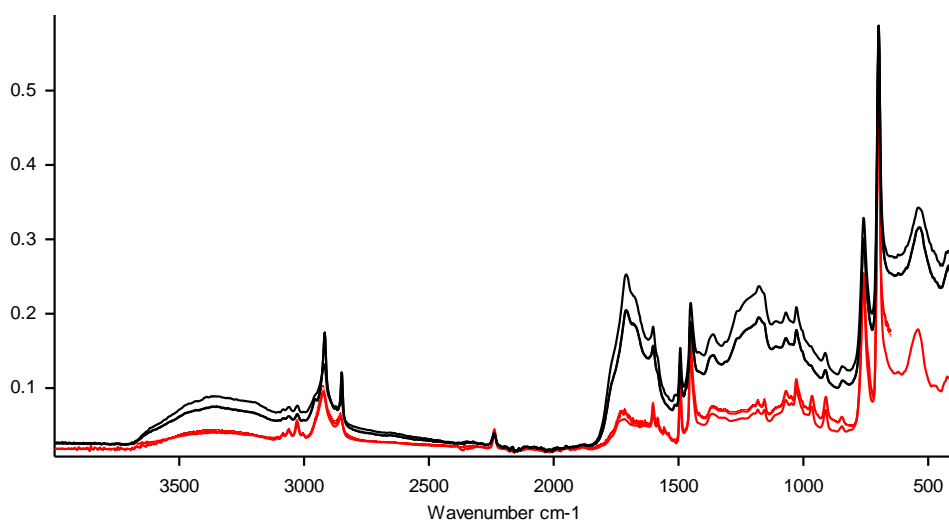


Fig. 20 -Espectros de ART-FTIR de uma amostra anteriormente não foto-oxidada, antes (Vermelho) e após 1200h de envelhecimento acelerado (Preto)

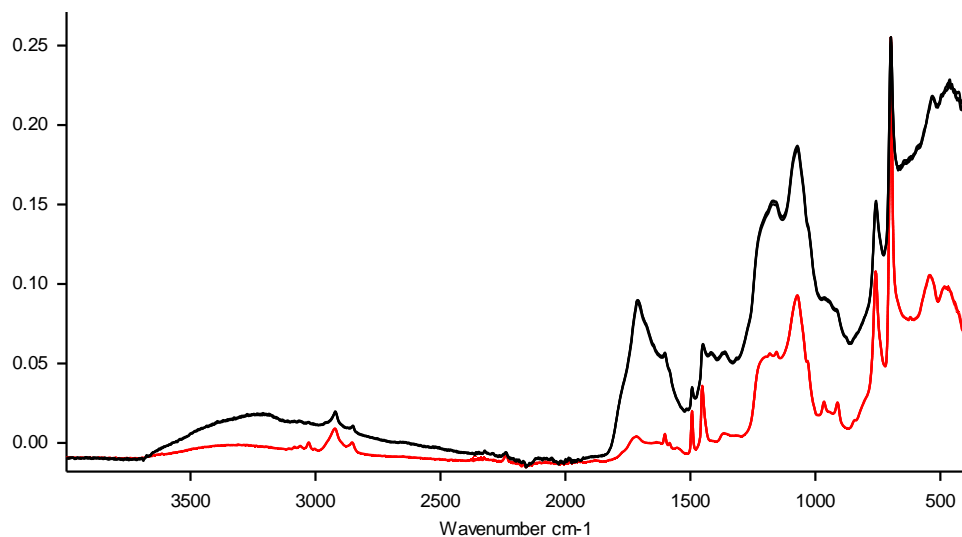


Fig. 22 -Espectros de infravermelho de uma amostra originalmente não foto-oxidada e protegida com um revestimento protector de radiação UV, antes (**Vermelho**) e após 1200h de envelhecimento acelerado (**Preto**)

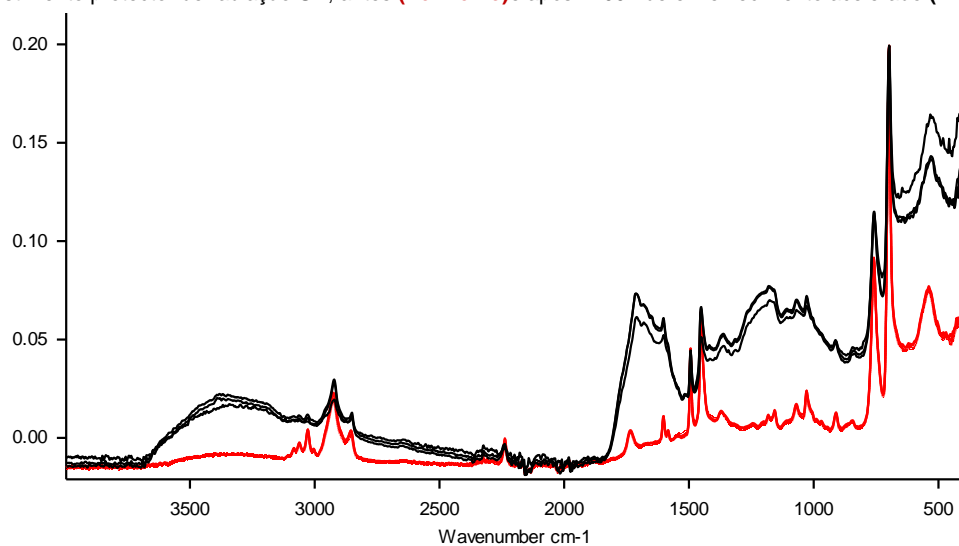


Fig. 21 -Espectros de ART-FTIR de uma amostra tratada com *RetroBright* (H_2O_2), antes (**Vermelho**) e após 1200h de envelhecimento acelerado (**Preto**)

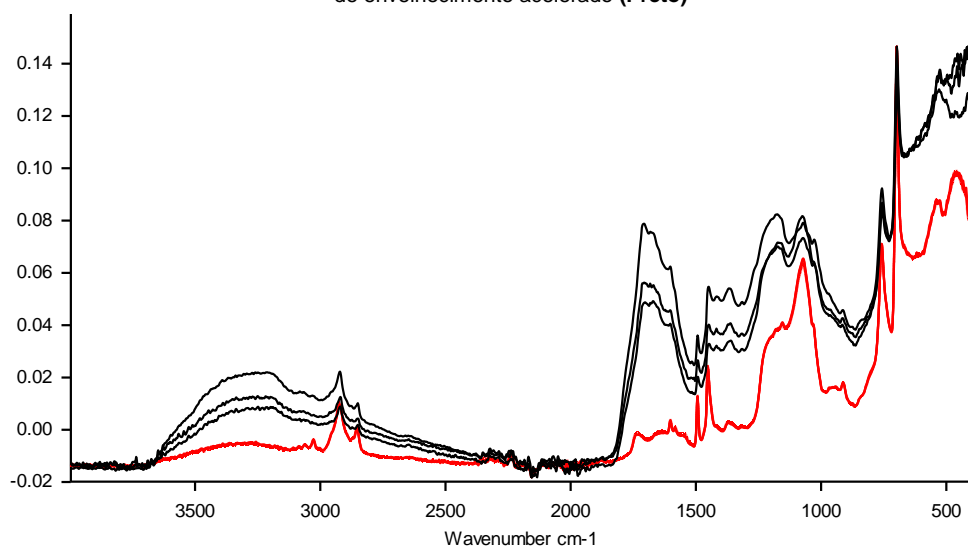


Fig. 23 -Espectros de ART-FTIR de uma amostra tratada com *RetroBright* (H_2O_2), e protegida com um revestimento protector de radiação UV, antes (**Vermelho**) e após 1200h de envelhecimento acelerado (**Preto**)

3.4. Metodologias de conservação preventiva em coleções de informática

Este trabalho surgiu de um problema real existente no Deutsches Museum, tendo por isso sido importante manter a curadora informada sobre todos os progressos dos ensaios laboratoriais. Ocorreram várias reuniões com o propósito de explicar o potencial de medidas de conservação preventiva para esta coleção. Sabe-se que por volta da mesma altura em que o presente tema foi escolhido, a exposição permanente não possuía qualquer proteção de radiação UV nas janelas junto aos expositores e ainda, toda a iluminação dentro e fora dos expositores era feita com lâmpadas de halogénio (com componente espectral em UV).

A fim de aferir se a problemática de computadores amarelecidos é comum noutros museus, se os artefactos amarelecidos são expostos ou submetidos a tratamentos de restauro e ainda se se aplicam medidas de conservação preventiva, desenvolveu-se um questionário que se enviou a vários museus. Cinco museus internacionais (Die Neue Sammlung / Alemanha, National Museum of American History / USA, Science Museum Group / UK, Computer History Museum / USA, Computer Museum – University of Amsterdam / Holanda), responderam a um inquérito de 4 perguntas (1 – Are computers in your collection often yellowed? 2 – Does your institution display yellowed computers? 3 - Does your institution use UV radiation filters in exhibition rooms? 4 - Does your institution apply any treatment on yellowed plastic artefacts?). Os resultados deste inquérito ajudaram a perceber que a maioria dos museus interrogados, expõe os artefactos no seu estado amarelecido e nenhum deles aplica tratamentos aos mesmos. No entanto, pode verificar-se que a maioria deles se encontra informado, sobre a nocividade da radiação UV para as coleções de informática, constituídos maioritariamente por artefactos feitos em plástico. Sendo que três dos cinco museus confirmam usar filtros para a iluminação natural e artificial (gráficos 3-6).

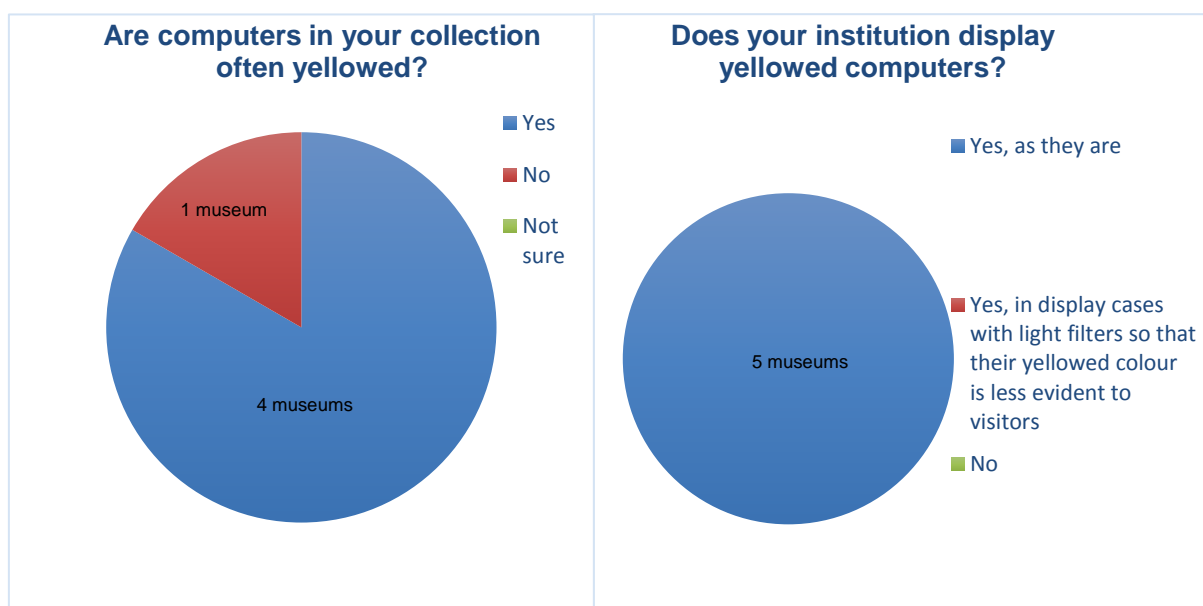


Gráfico 1 - Primeira pergunta do questionário "Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections"

Gráfico 2 – Segunda pergunta do questionário "Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections"

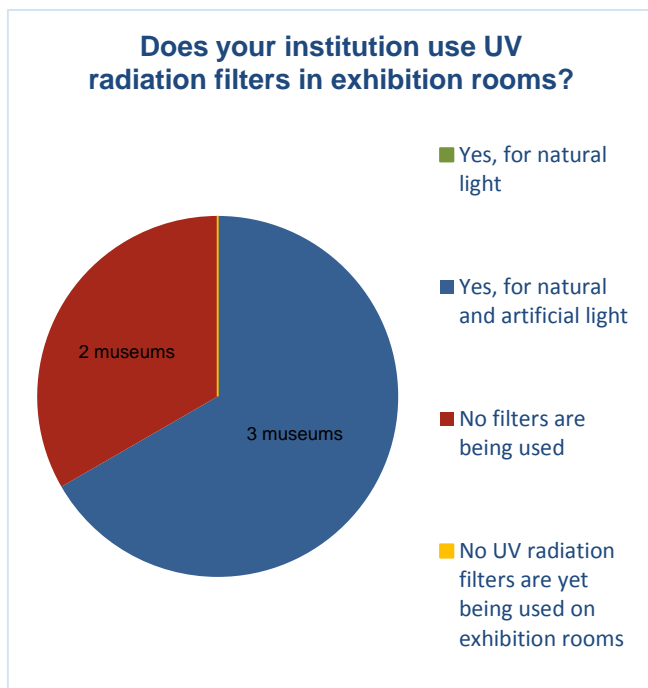


Gráfico 4 – Terceira pergunta do questionário “Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections”

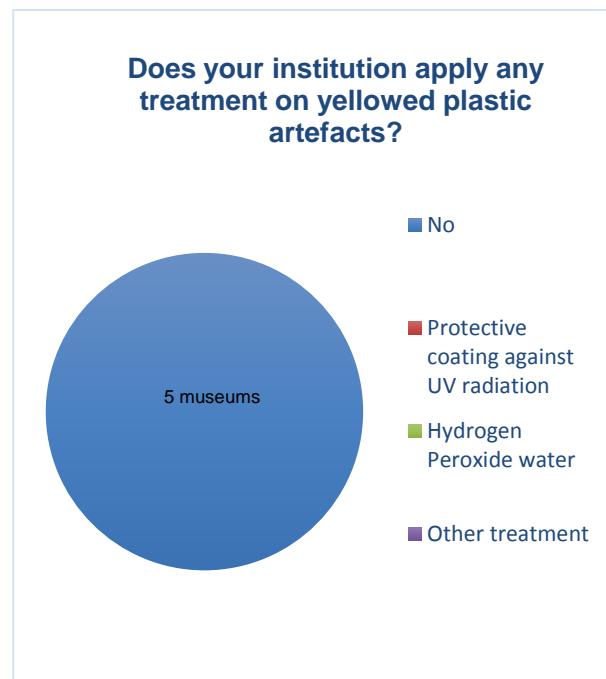


Gráfico 3 – Quarta pergunta do questionário “Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections”

Durante este trabalho e fruto de várias reuniões com a curadora, foi entendido pela mesma que o amarelecimento destes artefactos não pode ser visto como uma sujidade da superfície, mas sim como uma alteração química natural dos materiais, que constituem os artefactos pertencentes à coleção de informática do DM. E ainda que, os tratamentos de conservação e restauro podem ter efeitos negativos, a curto e longo prazo, diminuindo o valor histórico dos objetos. A pedido da curadora, todas as luzes dos expositores foram mudadas para LED's e foram colocadas persianas em todas as janelas da exposição permanente, na área da coleção de informática (Fig.24 (a) e (b)).

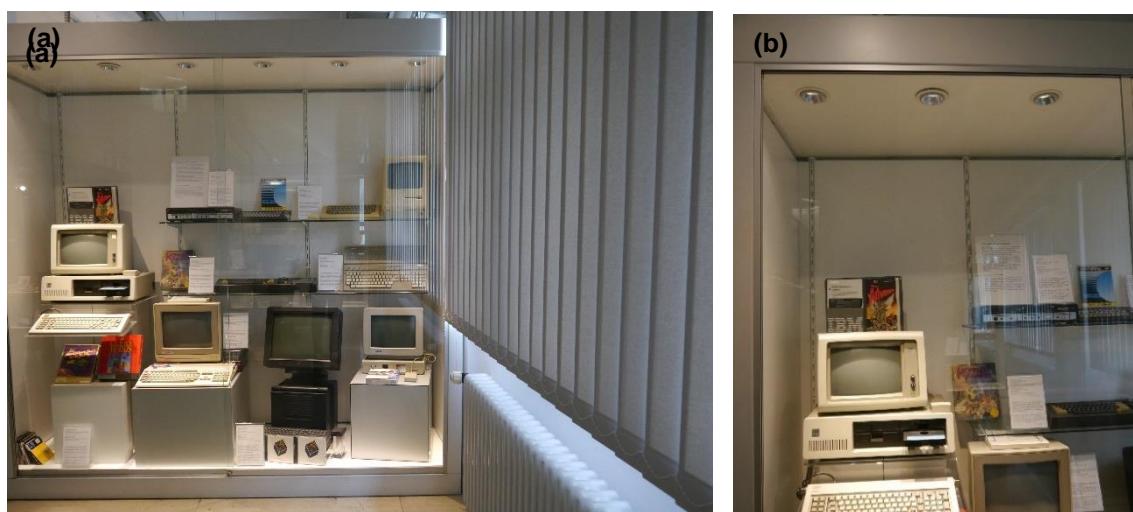


Fig. 24 -Exposição permanente da coleção de informática do DM **(a)** Promenor da nova protecção contra radiação solar (persiana) **(b)**promenor da nova iluminação LED [Julho 2016]

4. Conclusão

Este estudo permitiu, acima de tudo, testar uma tecnologia recente, plasma atmosférico, aplicada com duas finalidades distintas em tratamentos de conservação e restauro, num polímero sintético com pouca atenção na área do Património Cultural. Bem como testar uma metodologia pouco convencional, mas muito utilizada por colecionadores privados, RetroBright (H_2O_2).

O tratamento oxidativo por meios de plasma atmosférico, a fim de remover camadas amareladas em superfícies de ABS, obteve resultados não aceitáveis. Pois, para que a cor original do ABS fosse restituída, a micro-textura original das amostras tratadas teria de ser perdida por completo, devido à abrasão do plasma. Assim sendo, este tratamento foi considerado não eficaz e não foi estudado nos objetivos a longo prazo.

O tratamento branqueador com o uso da mistura RetroBright (H_2O_2), teve um efeito bastante positivo opticamente, a curto prazo, no entanto seria necessário recorrer a mais análises para entender melhor o seu efeito nocivo quimicamente. A longo prazo, a durabilidade deste tratamento mostrou-se bastante fraca, sendo visível o início do amarelecimento das amostras tratadas após 72h de envelhecimento acelerado. Bem como, várias manchas na superfície, resultando num efeito estético bastante negativo. No entanto, ao contrário do esperado, os valores do amarelecimento (b^*), após 1200h de envelhecimento acelerado, são menores ou iguais aos das amostras naturalmente foto-oxidadas antes do tratamento branqueador.

O revestimento protetor de radiação UV, composto por nanopartículas de TiO_2 submersas em TEOS, não obteve um resultado final ótimo. No entanto, notam-se claras diferenças de cor em amostras do mesmo tipo, com e sem revestimento protetor, mostrando que o princípio do revestimento protetor é bom, mas requer mais testes para otimizar a sua deposição por meio de plasma atmosférico.

Por último, pode-se ainda concluir que este estudo foi uma mais valia para a curadora, por ter valorizado e implementado métodos de conservação preventiva na exposição permanente da coleção de informática do DM. Bem como, ter adquirido um melhor entendimento do fenómeno foto-químico, associado ao amarelecimento das superfícies de artefactos constituídos, na sua maioria, por plástico.

5. PerspetivasFuturas

Idealmente, na sucessão deste estudo, seria necessário recorrer a outras técnicas de exame e análise, para uma melhor compreensão da eficácia, nocividade e durabilidade dos tratamentos oxidativos testados. E possivelmente iniciar o estudo de outros tratamentos para tentar remover eficazmente camadas superficiais foto-oxidadas em superfícies de ABS. Bem como ainda, a realização de mais ensaios experimentais, nomeadamente para o revestimento protetor contra radiação UV, a fim de otimizar a deposição e durabilidade deste revestimento.

Para uma melhor monitorização da interação química entre os tratamentos estudados e as amostras de ABS, seria necessário analisar as amostras antes e após os tratamentos por meios de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Este método analítico permite identificar o estado químico do átomo emissor, ou seja, perceber se estão num estado de oxidação ou qual a sua posição na rede, estrutura molecular, etc. E uma das grandes vantagens deste método é a fácil quantificação elementar, sendo que, neste estudo em concreto, seria uma mais valia avaliar a quantidade de radicais e ou elementos oxidados à superfície, antes e após os tratamentos (Nascente 1998).

Seria também interessante estudar a possibilidade de colocar uma amostra ou um objeto constituído de ABS foto-oxidado, dentro de uma câmara de ozono. Uma vez que, o gás ozônio é conhecido por ser um forte agente oxidante. No entanto, esta possibilidade necessita de uma pesquisa mais aprofundada.

Outro tópico deste trabalho, que irá continuar em estudo por parte da Nadir Tech, será a otimização da deposição do revestimento protetor de radiação UV por plasma atmosférico. Pretende-se alcançar uma maior homogeneidade na deposição das nanopartículas de TiO_2 , através de diferentes proporções na diluição das partículas, ou até mesmo um período maior no banho de ultrassons, para melhorar a sua dispersão. E conseguir otimizar a aplicação da camada de TEOS, igualmente mais homogênea, a fim de impedir o aparecimento de fissuras, derivadas do manuseamento e/ou envelhecimento das amostras.

6. Bibliografia

- Abenojar, Juana, Rafael Torregrosa-coque, Miguel Angel, and José Miguel Martín-martínez. 2009. "Surface & Coatings Technology Surface Modification of Polycarbonate (PC) and Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) Copolymer by Treatment with Atmospheric Plasma." *Surface & Coatings Technology* 203 (16). Elsevier B.V.: 2173–80.
- Aibéo, Cristina, Ellen Egel, Marisa Pamplona, and Stefan Simon. 2014. "Cleaning Graffiti and Soot with Atmospheric Plasma," 69–76.
- Bokria, Jayesh G., and Shulamith Schlick. 2002. "Spatial Effects in the Photodegradation of Poly(acrylonitrile-Butadiene-Styrene): A Study by ATR-FTIR." *Polymer* 43 (11): 3239–46.
- Boldizar, Antal, and Kenneth Möller. 2003. "Degradation of ABS during Repeated Processing and Accelerated Ageing." *Polymer Degradation and Stability* 81 (2): 359–66.
- Faes, Eric. n.d. "Www.plasticseurope.org." *Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS)*.
- Fracassi, Francesco. 1997. "Thin Film Deposition from Hexamethyldisiloxane Fed Glow Discharges" 2 (3): 147–64.
- Gauree, Arolkar,; Jacob; Salgo, Pandiyaraj; Krishnasamy, Kelkar-Mane; Varsha, and Deshmukh; Rajendra. 2016. "Effect of TEOS Plasma Polymerization on Corn Starch/poly(ϵ -Caprolactone) Film: Characterization, Properties and Biodegradation." *The Royal Society of Chemistry Advances* 6: 16779–89.
- Ghiocel, Emil, Aurelia Ioanid, Dorina Emilia, Carmen-mihaela Popescu, and Iuliana Stoica. 2011. "Surface Changes upon High-Frequency Plasma Treatment of Heritage Photographs" 12: 399–407.
- Habekost, Martin. 2013. "Which Color Differencing Equation Should Be Used ?" *International Circular of Graphic Education and Research*, no. 6.
- Hurum, Deanna C, Alexander G Agrios, Kimberly A Gray, Tijana Rajh, and Marion C Thurnauer. 2003. "Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR." *Molecules* 17: 1149–58.
- Hwang, D K, J H Moon, Y G Shul, K T Jung, D H Kim, and D W Lee. 2003. "Scratch Resistant and Transparent UV-Protective Coating on Polycarbonate," 783–87.
- Jouan, Xavier, and Jean Luc Gardette. 1991. "Photooxidation of ABS at Long-Wavelengths." *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 29 (5): 685–96.
- "KnowitAll® Software." 2015.
- Lavédrine, Bertrand,; Alban; Fournier, and Graham Martin, eds. 2012. *Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collections*. cths.
- Lee, Changhoon, Hanshin Choi, Changhee Lee, and Hyungjun Kim. 2003. "Photocatalytic Properties of Nano-Structured TiO₂ Plasma Sprayed Coating." *Surface and Coatings Technology* 173 (2-3): 192–200.
- Macchi, Diego Gustavo, and Patricio Herrero Ducloux. 2011. "Revista de Tecnologia E Informática Histórica" Volume 1 (Nº1).
- Marçal, A.R. 2013. "Caracterização E Separabilidade Com Base Na Forma Das Partículas de Polímeros de REEE." Instituto superior técnico da Universidade de Lisboa.
- Meškinis, Šarūnas, and Asta Tamulevičienė. 2011. "Structure , Properties and Applications of Diamond

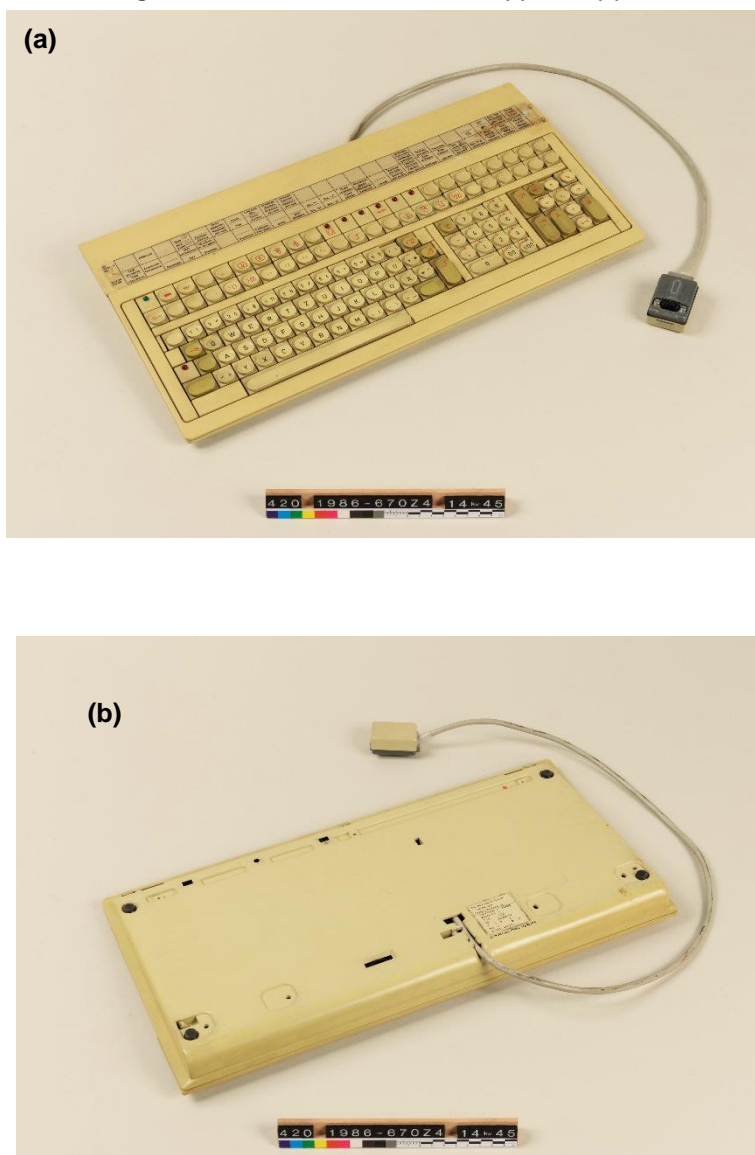
- Like Nanocomposite (SiO₂ X Containing DLC) Films : A Review” 17 (4): 44–46.
- Nascente, Pedro. 1998. “Análise de Superfícies Por Espectroscopia de Elétrons.” *Revista Brasileira de Aplicações de Vacuo* 17 (nº1): 15–22.
- Nussbaumer, René, Walter Caseri, Paul Smith, and Theo Tervoort. 2003. “Polymer-TiO₂ Nanocomposites: A Route Towards Visually Transparent Broadband UV Filters and High Refractive Index Materials.” *Macromolecular Materials and Engineering* 288: 44–49.
- Piton, M., and A. Rivaton. 1997. “Photo-Oxidation of ABS at Long Wavelengths ($\lambda > 300$ Nm).” *Polymer Degradation and Stability* 55 (2): 147–57.
- Scheirs, John & Priddy, Duane, ed. 2003. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*. JOHN WILEY & SONS, LTD.
- Scopece, Paolo, Andrea Viaro, Roberta Sulcis, Illya Kulyk, and Alessandro Patelli. 2009. “SiO₂ X -Based Gas Barrier Coatings for Polymer Substrates by Atmospheric Pressure Plasma Jet Deposition.” *Plasma Processes and Polymers* 6: 705–10.
- Seymour, Raymond, ed. 1982. *History of Polymer Science and Technology*. New York: CRC Press.
- Shashoua, Yvonne. 2008. *Conservation of Plastics: Material Science, Degradation and Preservation*. First Edit. Elsevier B.V.
- Shimada, Junichi, and Kimiaki Kabuki. 1968. “The Mechanism of Oxidative Degradation of ABS Resin . Part I . The Mechanism of Thermooxidative Degradation.” *Journal of Applied Polymer Science* 12: 655–69.
- Socrates, George. 2004. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. Third edit. JOHN WILEY & SONS, LTD.
- Suzuki, Masanori, and Charles A. Wilkie. 1995. “The Thermal Degradation of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymers as Studied by TGA/FTIR.” *Polymer Degradation and Stability* 47 (2): 217–21.
- “The Story of Mattery: Part I.” 2014. <https://brettsfuture.com/tag/vibration/>.
- Tiganis, B E, L S Burn, P Davis, and A J Hill. 2002. “Thermal Degradation of Acrylonitrile – Butadiene – Styrene (ABS) Blends.” *Polymer Degradation and Stability* 76: 425–34.
- Toma, Filofteia-laura, Dmitry Sokolov, Ghislaine Bertrand, Didier Klein, Christian Coddet, Cathy Meunier, Filofteia-laura Toma, Dmitry Sokolov, and Ghislaine Bertrand. 2006. “Comparison of the Photocatalytic Behavior of TiO₂ Coatings Elaborated by Different Thermal Spraying Processes” 15 (December): 576–81.
- Totolin, Marian I, and Iordana Neamt. 2011. “Positive Findings for Plasma Polymer (Meth) Acrylate Thin Films in Heritage Protective Applications” 12: 392–98.
- Vohrer, U, I Trick, J Bernhardt, C Oehr, and H Brunner. 2001. “Plasma Treatment as an Increasing Technology for Paper Restoration ?,” 1069–73.
- Zhou, Xian-Tai, Hong-Bing Ji, and Xing-Jiao Huang. 2012. “Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Metalloporphyrins Supported on TiO₂ Degussa P25.” *Molecules* 17: 1149–58.

Anexos

Anexo I – Teclado de computador facultado pelo Deutsches Museum

As amostras usadas para este estudo foram cortadas de um teclado de computador, facultado pelo Deutsches Museum, para fins de investigação. Este teclado representado na figura 24 (a) e (b), é datado de 1986 e foi produzido pela empresa Mannesmann-Kienzle GmbH. Pode-se ainda observar que a parte superior se encontra foto-oxidada, no entanto, a parte inferior encontra-se com a cor original do ABS, uma cor bege acinzentada. Atualmente o museu possui mais três modelos exatamente iguais a este, sendo esta a principal razão da abdicação deste mesmo artefacto, para fins de investigação. Este teclado foi desintegrado do acervo do museu.

Fig. 25 – Teclado Mannesmann-Kienzle (a) frente (b) verso



Anexo II – Medições de colorimetria

Tab. VII -Medições de colorimetria antes e depois da limpeza

Amostra	Média			ΔE
A2.2	L*	a*	b*	ΔE
	68,877	2,5987	25,9248	
	L*	a*	b*	
	71,3789	2,5012	26,7818	
	ΔL	Δa	Δb	
	-3,0481	0,1976	-1,2889	3,315
A2.3	L*	a*	b*	ΔE
	67,9166	2,6374	25,3874	
	L*	a*	b*	
	71,1948	2,4402	26,7131	
	ΔL	Δa	Δb	
	-3,2782	0,1972	-1,3257	3,541
A3.2	L*	a*	b*	ΔE
	68,0602	2,9915	25,9231	
	L*	a*	b*	
	71,1083	2,7939	27,212	
	ΔL	Δa	Δb	
	-3,0481	0,1976	-1,2889	3.315
A3.3	L*	a*	b*	ΔE
	67,4749	3,1489	25,4478	
	L*	a*	b*	
	70,9031	3,0327	27,2488	
	ΔL	Δa	Δb	
	-3,4282	0,1162	-1,801	3.874
A4.1	L*	a*	b*	ΔE
	69,3605	2,7873	26,3122	
	L*	a*	b*	
	70,8954	2,9928	27,1542	
	ΔL	Δa	Δb	
	-1,5349	-0,2055	-0,842	1.762
A4.2	L*	a*	b*	ΔE
	69,3456	2,6263	26,0218	
	L*	a*	b*	
	71,2968	2,445	26,669	
	ΔL	Δa	Δb	
	-1,9512	1,1813	-0,6472	2.063
A5.1	L*	a*	b*	ΔE
	68,2221	2,7786	25,4443	
	L*	a*	b*	
	71,3756	2,6176	26,7664	
	ΔL	Δa	Δb	
	-3,1535	-0,0645	-1,3221	3.423

A5.2	L*	a*	b*	ΔE
	68,0477	2,7873	25,5268	
	L*	a*	b*	
	71,2489	2,5871	26,6987	
	ΔL	Δa	Δb	
	-3,2012	0,2002	-1,1719	3.414
A5.3	L*	a*	b*	ΔE
	68,0047	2,5531	25,2486	
	L*	a*	b*	
	71,1501	2,5513	26,7582	
	ΔL	Δa	Δb	
	-3,1454	0,0018	-1,5096	3.488
A6.1	L*	a*	b*	ΔE
	67,3774	2,6152	25,1659	
	L*	a*	b*	
	71,358	2,4642	26,6632	
	ΔL	Δa	Δb	
	3,9806	0,151	-1,4973	4.255
A6.2	L*	a*	b*	ΔE
	67,7534	3,0993	25,6918	
	L*	a*	b*	
	71,3927	2,8858	26,7024	
	ΔL	Δa	Δb	
	-3,6393	0,2135	-1,0106	3.783
A10.2	L*	a*	b*	ΔE
	67,4518	3	26	
	L*	a*	b*	
	71,1326	2,5982	27,0843	
	ΔL	Δa	Δb	
	-3,6808	0,4862	-1,4023	3.968
A12.1	L*	a*	b*	ΔE
	70,7192	2,7224	26,7895	
	L*	a*	b*	
	71,4044	2,6066	27,0589	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,6852	0,1158	-0,2694	0,7453
A12.2	L*	a*	b*	ΔE
	70,6242	2,809	26,594	
	L*	a*	b*	
	71,375	2,7293	26,9544	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,7508	0,0797	-0,3604	0,8366
A12.3	L*	a*	b*	ΔE
	71,0356	2,6683	26,9777	
	L*	a*	b*	
	71,4724	2,5653	27,4232	
	ΔL	Δa	Δb	

	-0,4368	0,103	-0,4455	0,6324
A13.1	L*	a*	b*	ΔE
	70,5662	2,352	25,9956	
	L*	a*	b*	
	71,3518	2,4205	26,6719	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,7856	-0,0685	-0,6763	1.038
A13.2	L*	a*	b*	ΔE
	70,3209	2,5838	26,4277	
	L*	a*	b*	
	71,0885	2,9034	27,6839	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,7676	-0,3196	-0,7069	1.506
A13.3	L*	a*	b*	ΔE
	70,4181	2,6863	26,3014	
	L*	a*	b*	
	71,1163	2,6783	27,0959	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,6982	0,008	-0,7945	1.057
A14.1	L*	a*	b*	ΔE
	71,6341	2,4236	26,6774	
	L*	a*	b*	
	70,539	2,4866	26,2718	
	ΔL	Δa	Δb	
	-1,0951	0,063	-0,4056	1.169
A14.2	L*	a*	b*	ΔE
	70,4794	2,4666	26,146	
	L*	a*	b*	
	71,3266	2,422	27,1028	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,84772	0,0446	-0,956	1.278
A14.3	L*	a*	b*	ΔE
	70,7302	2,4098	26,1229	
	L*	a*	b*	
	71,4833	2,3302	26,7231	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,7531	0,0796	-0,6002	0,9663
A15.1	L*	a*	b*	ΔE
	71,01	2,6416	26,5578	
	L*	a*	b*	
	71,4905	2,5654	27,0581	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,4805	0,0762	-0,5003	0,6978
A15.2	L*	a*	b*	ΔE
	70,9965	2,5953	26,3721	
	L*	a*	b*	
	71,4705	2,6608	27,2067	
	ΔL	Δa	Δb	

	-4,74	-0,0655	-0,8346	0,962
	L*	a*	b*	
	70,58	2,422	26,038	
	L*	a*	b*	ΔE
A15.3	71,3268	2,3568	26,6197	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,7468	0,0652	-0,5817	0,9489
	L*	a*	b*	
	71,1234	2,9174	27,2601	
	L*	a*	b*	ΔE
A16.1	71,3879	2,8194	27,5979	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,2645	0,098	-0,3378	0,4401
	L*	a*	b*	
	70,254	2,9081	26,8622	
	L*	a*	b*	ΔE
A16.2	71,018	2,8447	27,5462	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,764	0,0634	-0,684	1.027
	L*	a*	b*	
	70,9892	2,3561	25,9813	
	L*	a*	b*	ΔE
A16.3	71,5042	2,3939	26,5283	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,515	-0,0378	-0,547	0,7522

Tab. VIII -Medições de colorimetria antes e depois do tratamento com plasma atmosférico

* 40 minutos de exposição ao plasma atmosférico

Amostra	Média			ΔE
	L*	a*	b*	
	72,2353	2,5027	24,6002	
	L*	a*	b*	ΔE
A2.2	71,3789	2,5012	26,7818	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,8564	0,0015	-2,1816	2.343
	L*	a*	b*	
	72,2791	2,5101	24,5892	
	L*	a*	b*	ΔE
A2.3	71,1948	2,4402	26,7131	
	ΔL	Δa	Δb	
	1,0843	0,0699	-2,1239	2.385
	L*	a*	b*	
	72,0438	2,7808	25,2279	
	L*	a*	b*	ΔE
A3.2	71,1083	2,7939	27,212	
	ΔL	Δa	Δb	

	0,9355	-0,0131	-1,9841	2.193
A3.3	L*	a*	b*	ΔE
	71,9793	3,0805	24,6712	
	L*	a*	b*	
	70,9031	3,0327	27,2488	
	ΔL	Δa	Δb	
	1,0762	0,0478	-2,5776	2.793
A4.1	L*	a*	b*	ΔE
	72,2763	2,9972	23,7864	
	L*	a*	b*	
	70,8954	2,9928	27,1542	
	ΔL	Δa	Δb	
	1,3809	0,0044	-3,3678	3.639
A4.2	L*	a*	b*	ΔE
	72,0626	2,4435	24,9647	
	L*	a*	b*	
	71,2968	2,445	26,669	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,7658	-0,0015	-1,7043	1.868
A5.1	L*	a*	b*	ΔE
	72,0444	2,5206	24,9624	
	L*	a*	b*	
	71,3756	2,6176	26,7664	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,6688	-0,097	-1,804	1.926
A5.2	L*	a*	b*	ΔE
	71,8227	2,5433	25,8739	
	L*	a*	b*	
	71,2489	2,5871	26,6987	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,5738	-0,0438	-0,8248	1.005
A5.3	L*	a*	b*	ΔE
	71,9074	2,6082	25,8368	
	L*	a*	b*	
	71,1501	2,5513	26,7582	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,7573	0,0569	-0,9214	1.194
A6.1	L*	a*	b*	ΔE
	72,1659	2,4178	25,1313	
	L*	a*	b*	
	71,358	2,4642	26,6632	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,8079	-0,0464	-1,5319	1.732
A6.3	L*	a*	b*	ΔE
	72,0197	2,9165	25,307	
	L*	a*	b*	
	71,3927	2,8858	26,7024	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,627	0,0307	-1,3954	1.530

A10.3	L*	a*	b*	ΔE
	72,0546	2,5495	25,2266	
	L*	a*	b*	
	71,1326	2,5982	27,0843	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,922	-0,0487	-1,8577	2.074
A10.2*	L*	a*	b*	ΔE
	69,6952	2,0515	19,5421	
	L*	a*	b*	
	70,7376	3,0006	27,3401	
	ΔL	Δa	Δb	
	-1,0424	-0,9491	-7,798	7.924
A2.1*	L*	a*	b*	ΔE
	69,8842	1,8149	20,6224	
	L*	a*	b*	
	71,6754	2,4761	26,0727	
	ΔL	Δa	Δb	
	-1,7912	-0,6612	-5,4503	5.775
A6.3*	L*	a*	b*	ΔE
	72,0179	3,3615	20,8823	
	L*	a*	b*	
	71,3927	2,8858	26,7024	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,6252	0,4757	-5,8201	6

Tab. IX -Medições de colorimetria antes e depois do tratamento com *RetroBright* (H₂O₂)

Amostra	Média			ΔE
A13.1	L*	a*	b*	ΔE
	77,1017	1,0417	12,533	
	L*	a*	b*	
	71,3518	2,4205	26,6719	
	ΔL	Δa	Δb	
	5,7499	-1,3788	-14,1389	15.325
A13.2	L*	a*	b*	ΔE
	75,9099	1,2001	15,436	
	L*	a*	b*	
	71,0885	2,9034	27,6839	
	ΔL	Δa	Δb	
	4,8214	-1,7033	-12,2479	13.272
A13.3	L*	a*	b*	ΔE
	75,9729	1,3291	15,4142	
	L*	a*	b*	
	71,1163	2,6783	27,0959	
	ΔL	Δa	Δb	
	4,8566	-1,3492	-11,6817	12.722

A14.1	L*	a*	b*	ΔE
	76,1896	1,1872	14,945	
	L*	a*	b*	
	71,6341	2,4236	26,6774	
	ΔL	Δa	Δb	
	4,5555	-1,2364	-11,7324	12.646
A14.2	L*	a*	b*	ΔE
	76,8241	1,0496	13,0278	
	L*	a*	b*	
	71,3266	2,422	27,1028	
	ΔL	Δa	Δb	
	5,4975	-1,3724	-14,075	15.172
A14.3	L*	a*	b*	ΔE
	76,9777	1,0974	12,8633	
	L*	a*	b*	
	71,4833	2,3302	26,7231	
	ΔL	Δa	Δb	
	5,4944	-1,2328	-13,8598	14.960
A15.1	L*	a*	b*	ΔE
	76,8194	1,1269	13,6674	
	L*	a*	b*	
	71,4905	2,5654	27,0581	
	ΔL	Δa	Δb	
	5,3289	-1,4385	-13,3907	14.483
A15.2	L*	a*	b*	ΔE
	76,0009	1,2386	15,5849	
	L*	a*	b*	
	71,4705	2,6608	27,2067	
	ΔL	Δa	Δb	
	4,5304	-1,4222	-11,6218	12.554
A15.3	L*	a*	b*	ΔE
	75,8091	1,0613	15,2611	
	L*	a*	b*	
	71,3268	2,3568	26,6197	
	ΔL	Δa	Δb	
	4,4823	-1,2955	-11,3586	12.279
A16.1	L*	a*	b*	ΔE
	75,8225	1,3566	16,3676	
	L*	a*	b*	
	71,3879	2,8194	27,5979	
	ΔL	Δa	Δb	
	4,4346	-1,4628	-11,2303	12.162
A16.2	L*	a*	b*	ΔE
	75,6182	1,3136	16,5132	
	L*	a*	b*	
	71,018	2,8447	27,5462	
	ΔL	Δa	Δb	
	4,6002	-1,5311	-11,033	12.051
A16.3	L*	a*	b*	ΔE

	75,5187	1,1724	15,932	
	L*	a*	b*	
	71,5042	2,3939	26,5283	
	ΔL	Δa	Δb	
	4,0145	-1,2215	-10,5963	11.396

Tab. X -Medições de colorimetria antes e depois da aplicação do revestimento protetor de radiação UV

Amostra	Média			ΔE
	L*	a*	b*	
A15.1	76,7291	1,2193	13,7646	ΔE
	L*	a*	b*	
	76,8194	1,1269	13,6674	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,0903	0,0924	0,0972	
				0,161
A15.2	L*	a*	b*	ΔE
	75,8546	1,3539	16,3325	
	L*	a*	b*	
	76,0009	1,2386	15,5849	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,1463	0,1153	0,7476	0,770
A15.3	L*	a*	b*	ΔE
	75,6398	1,1743	15,2634	
	L*	a*	b*	
	75,8091	1,0613	15,2611	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,1693	0,113	0,0023	0,203
A16.1	L*	a*	b*	ΔE
	76,017	1,4039	16,0896	
	L*	a*	b*	
	75,8225	1,3566	16,3676	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,1945	0,0473	-0,278	0,342
A16.2	L*	a*	b*	ΔE
	75,0504	1,4895	17,2131	
	L*	a*	b*	
	75,6182	1,3136	16,5132	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,5678	0,1759	0,6999	0,918
A16.3	L*	a*	b*	ΔE
	75,5256	1,2157	16,1569	
	L*	a*	b*	
	75,5187	1,1724	15,932	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,0069	0,0433	0,2249	0,229
B1.1	L*	a*	b*	ΔE

	72,8412	0,7515	17,3348	
	L*	a*	b*	
	72,9402	0,5685	17,665	
	ΔL	Δa	Δb	
	-0,099	0,183	-0,3302	0,390
B1.2	L*	a*	b*	ΔE
	73,3699	0,6865	16,1733	
	L*	a*	b*	
	72,1972	0,6765	16,9385	
	ΔL	Δa	Δb	
	1,1727	0,01	-0,7652	1,400
B2.1	L*	a*	b*	ΔE
	73,3579	0,6974	16,1072	
	L*	a*	b*	
	72,3389	0,7196	17,1335	
	ΔL	Δa	Δb	
	1,019	-0,0222	-1,0263	1,446
B2.2	L*	a*	b*	ΔE
	73,2079	0,6696	16,1729	
	L*	a*	b*	
	72,3649	0,6343	17,6718	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,843	0,0353	-1,4989	1,720
B2.3	L*	a*	b*	ΔE
	73,304	0,687	16,3428	
	L*	a*	b*	
	72,9982	0,6609	17,0806	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,3058	0,0261	-0,7378	0,799
B3.1	L*	a*	b*	ΔE
	73,7692	0,6896	15,1272	
	L*	a*	b*	
	73,0507	0,622	17,3344	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,7185	0,0676	-2,2072	2,322
A4.2*	L*	a*	b*	ΔE
	72,6329	3,3704	17,5605	
	L*	a*	b*	
	72,0179	3,3615	20,8823	
	ΔL	Δa	Δb	
	0,615	0,0089	-3,3218	3,378

Tab. XI - Medições de colorimetria antes e depois de 1200 horas de envelhecimento acelerado

Amostra		Média			ΔE
Sem Revestimento Protetor de Radiação UV	B1.2	L*	a*	b*	ΔE
		72,7075	0,6018	17,7648	
		L*	a*	b*	
		62,3852	5,9735	30,0098	
		ΔL	Δa	Δb	
		10,3223	-5,3717	-12,245	
	B3.2	L*	a*	b*	ΔE
		72,808	0,6914	16,8974	
		L*	a*	b*	
		63,2798	5,6178	29,8067	
		ΔL	Δa	Δb	
		9,5282	-4,9264	-12,9093	
	B3.3	L*	a*	b*	ΔE
		72,5444	0,7158	17,4166	
		L*	a*	b*	
		62,2821	5,891	30,7801	
		ΔL	Δa	Δb	
		10,2623	-5,1752	-13,3635	
	A14.1	L*	a*	b*	ΔE
		71,6341	2,4236	26,6774	
		L*	a*	b*	
		69,1601	4,0882	29,2899	
		ΔL	Δa	Δb	
		2,474	-1,6646	-2,6125	
	A14.2	L*	a*	b*	ΔE
		71,3266	2,422	27,1028	
		L*	a*	b*	
		69,136	4,0647	28,4515	
		ΔL	Δa	Δb	
		2,1906	-1,6427	-1,3487	
	A14.3	L*	a*	b*	ΔE
		71,4833	2,3302	26,7231	
		L*	a*	b*	
		68,4877	4,6138	29,2162	
		ΔL	Δa	Δb	

		2,9956	-2,2836	-2,4931	4,517
	B2.1	L*	a*	b*	
		73,3579	0,6974	16,1072	
Com Revestimento Protetor de Radiação UV		L*	a*	b*	ΔE
		69,1786	2,5911	27,3677	
		ΔL	Δa	Δb	
		4,1793	-1,8937	-11,2605	12,159
	B2.2	L*	a*	b*	
		73,2079	0,6696	16,1729	
		L*	a*	b*	ΔE
		68,0984	3,3001	28,0717	
		ΔL	Δa	Δb	
		5,1095	-2,6305	-11,8988	13,213
	B2.3	L*	a*	b*	
		73,304	0,687	16,3428	
		L*	a*	b*	ΔE
		68,8143	3,0269	27,0484	
		ΔL	Δa	Δb	
		4,4897	-2,3399	-10,7056	11,842
	A16.1	L*	a*	b*	
		75,8225	1,3566	16,3676	
		L*	a*	b*	ΔE
		71,356	3,0894	27,9153	
		ΔL	Δa	Δb	
		4,4665	-1,7328	-11,5477	12,502
	A16.2	L*	a*	b*	
		75,6182	1,3136	16,5132	
		L*	a*	b*	ΔE
		71,8661	3,0376	25,0781	
		ΔL	Δa	Δb	
		3,7521	-1,724	-8,5649	9,508
	A16.3	L*	a*	b*	
		75,5187	1,1724	15,932	
		L*	a*	b*	ΔE
		69,2192	4,1598	28,8373	
		ΔL	Δa	Δb	
		6,2995	-2,9874	-12,9053	14,668

Anexo III – Medições de rugosidade

Tab. XII -Medições de rugosidade antes da limpeza com o detergente Dehypon LS45®

Amostra	Ra[μm]	Rz[μm]	Rmax[μm]
A1.1	Ra= 4.307	Rz= 21.609	Rmax= 28.162
A1.2	Ra = 4.711	Rz= 21.686	Rmax= 25.317
A1.3	Ra= 4.346	Rz= 22.338	Rmax= 27.392
A2.2	Ra = 4.535	Rz= 22.972	Rmax= 26.612
A2.3	Ra= 3.635	Rz= 21.061	Rmax= 26.779
A3.2	Ra = 4.411	Rz= 22.090	Rmax= 29.145
A3.3	Ra= 4.499	Rz= 22.783	Rmax= 26.037
A4.1	Ra= 4.733	Rz= 25.933	Rmax= 28.075
A4.2	Ra = 5.032	Rz= 24.012	Rmax= 27.266
A5.1	Ra= 5.447	Rz= 25.067	Rmax= 29.598
A5.2	Ra= 5.136	Rz= 22.927	Rmax= 25.756
A5.3	Ra= 4.208	Rz= 22.281	Rmax= 27.468
A6.1	Ra= 3.914	Rz= 19.508	Rmax= 21.731
A6.2	Ra = 4.854	Rz= 25.048	Rmax= 28.072
A10.3	Ra= 5.645	Rz= 26.041	Rmax= 27.556
A12.1	Ra=5.553	Rz=27.234	Rmax=33.884
A12.2	Ra=4.681	Rz=26.900	Rmax=32.110
A12.3	Ra=5.082	Rz=25.810	Rmax=28.346
A13.1	Ra=4.254	Rz=23.471	Rmax=29.090
A13.2	Ra=4.844	Rz=24.847	Rmax=29.521
A13.3	Ra=4.061	Rz=22.405	Rmax=28.872
A14.1	Ra=4.649	Rz=27.026	Rmax=38.131
A14.2	Ra=4.892	Rz=23.928	Rmax=29.599
A14.3	Ra=4.338	Rz=23.234	Rmax=28.142
A15.1	Ra=4.917	Rz=25.599	Rmax=29.494
A15.2	Ra=4.749	Rz=26.294	Rmax=28.922
A15.3	Ra=5.563	Rz=26.157	Rmax=32.640
A16.1	Ra=5.420	Rz=25.676	Rmax=31.380
A16.2	Ra=3.922	Rz=24.739	Rmax=29.595
A16.3	Ra=4.270	Rz=24.535	Rmax=28.901

Tab. XIII -Medições de rugosidade antes da limpeza com o detergente Dehypon LS45®

Amostra	Ra[μm]	Rz[μm]	Rmax[μm]
A2.2	Ra=5.075	Rz=26.206	Rmax=34.206
A2.3	Ra=4.391	Rz=22.357	Rmax=33.606
A3.2	Ra=4.890	Rz=22.905	Rmax=28.202
A3.3	Ra=4.717	Rz=24.272	Rmax=28.292
A4.1	Ra=4.644	Rz=28.038	Rmax=32.841
A4.2	Ra=5.688	Rz=25.854	Rmax=32.655

A5.1	Ra=5.804	Rz=25.887	Rmax=30.726
A5.2	Ra=5.022	Rz=25.549	Rmax=31.573
A5.3	Ra=6.971	Rz=35.799	Rmax=42.575
A6.1	Ra=4.879	Rz=27.235	Rmax=33.200
A6.2	Ra=5.004	Rz=26.312	Rmax=29.063
A10.3	Ra=6.443	Rz=29.849	Rmax=36.509
A12.1	Ra=5.546	Rz=26.553	Rmax=32.410
A12.2	Ra=4.673	Rz=26.811	Rmax=33.146
A12.3	Ra=3.820	Rz=23.646	Rmax=31.519
A13.1	Ra=4.483	Rz=26.644	Rmax=32.196
A13.2	Ra=5.397	Rz=27.661	Rmax=29.126
A13.3	Ra=5.070	Rz=29.067	Rmax=39.812
A14.1	Ra=4.154	Rz=23.673	Rmax=32.710
A14.2	Ra=3.990	Rz=21.935	Rmax=29.964
A14.3	Ra=4.870	Rz=26.391	Rmax=34.046
A15.1	Ra=5.333	Rz=28.526	Rmax=32.622
A15.2	Ra=5.758	Rz=27.671	Rmax=30.294
A15.3	Ra=4.558	Rz=26.006	Rmax=30.232
A16.1	Ra=4.539	Rz=21.768	Rmax=27.372
A16.2	Ra=5.879	Rz=28.153	Rmax=35.228
A16.3	Ra=5.910	Rz=27.268	Rmax=33.937

Tab. XIV -Medições de rugosidade depois do tratamento com plasma atmosférico

Amostra	Ra[μm]	Rz[μm]	Rmax[μm]
A2.2	Ra=2.266	Rz= 12.245	Rmax=16.463
A2.3	Ra= 4.776	Rz= 25.879	Rmax= 16.463
A3.2	Ra= 5.895	Rz=24.508	Rmax=27.488
A3.3	Ra= 2.569	Rz= 13.765	Rmax= 18.372
A4.1	Ra= 2.482	Rz=13.322	Rmax= 16.199
A4.2	Ra= 4.453	Rz= 23.688	Rmax=29.538
A5.1	Ra=4.394	Rz=22.695	Rmax=27.174
A5.2	Ra= 4.601	Rz= 23.738	Rmax=32.011
A5.3	Ra= 4.069	Rz= 19.868	Rmax= 22.723
A6.1	Ra=5.672	Rz=24.086	Rmax=28.224
A6.3	Ra= 4.563	Rz=23.082	Rmax= 28.260
A10.3	Ra=4.331	Rz= 20.433	Rmax= 25.217
A10.2*	Ra= 2.728	Rz=21.096	Rmax=30.346
A2.1*	Ra= 3.061	Rz= 16.482	Rmax= 18.597
A6.3*	Ra=1.429	Rz=10.350	Rmax=12.212

*Tratamento com 40 min de exposição ao plasma atmosférico

Tab. XV - Medições da rugosidade depois do tratamento com RetroBright (H₂O₂)

Amostra	Ra[μm]	Rz[μm]	Rmax[μm]
A13.1	Ra=5.879	Rz=25.043	Rmax=29.707
A13.2	Ra=4.553	Rz=26.279	Rmax=30.823
A13.3	Ra=3.730	Rz=22.256	Rmax=26.257
A14.1	Ra=5.740	Rz=26.919	Rmax=31.823
A14.2	Ra=4.594	Rz=23.028	Rmax=29.522
A14.3	Ra=4.972	Rz=24.392	Rmax=26.189
A15.1	Ra=5.540	Rz=27.610	Rmax=38.028
A15.2	Ra=4.027	Rz=23.587	Rmax=26.695
A15.3	Ra=5.192	Rz=24.205	Rmax=28.732
A16.1	Ra=4.903	Rz=22.804	Rmax=26.106
A16.2	Ra=5.960	Rz=27.348	Rmax=28.831
A16.3	Ra=3.412	Rz=21.628	Rmax=22.967

Tab. XVI - Medições de rugosidade após a aplicação do revestimento protetor de radiação UV

Amostra	Ra [μm]	Rz[μm]	Rmax [μm]
B1.1	Ra=0.910	Rz=8.584	Rmax=12.705
B1.3	Ra=1.042	Rz=8.511	Rmax=9.095
B3.1	Ra=0.886	Rz=8.532	Rmax=9.714
B2.1	Ra=0.874	Rz=7.892	Rmax=8.102
B2.2	Ra=1.064	Rz=8.497	Rmax=9.714
B2.3	Ra=0.712	Rz=7.313	Rmax=8.386
A15.1	Ra=4.246	Rz=23.272	Rmax=27.746
A15.2	Ra=4.244	Rz=22.477	Rmax=27.377
A15.3	Ra=5.359	Rz=25.609	Rmax=30.686
A16.1	Ra=3.766	Rz=21.478	Rmax=23.778
A16.2	Ra=5.671	Rz=25.965	Rmax=27.846
A16.3	Ra=4.432	Rz=22.637	Rmax=29.127

Tab. XVII -Medições de rugosidade após 1200 horas de envelhecimento acelerado

	Amostra	Ra[μm]	Rz[μm]	Rmax[μm]
Sem Revestimento Protetor	B1.2	Ra=0.5511	Rz=5.551	Rmax=7.006
	B3.2	Ra=0.539	Rz=4.703	Rmax=5.862
	B3.3	Ra=0.493	Rz=5.635	Rmax=6.986
	A14.1	Ra=4.165	Rz=21.902	Rmax=26.308
	A14.2	Ra=4.460	Rz=24.036	Rmax=28.611
	A14.3	Ra=4.460	Rz=5.016	Rmax=32.354
Com Revestimento Protetor	B2.1	Ra=0.931	Rz=8.209	Rmax=9.061
	B2.2	Ra=0.907	Rz=7.721	Rmax=8.627
	B2.3	Ra=0.905	Rz=8.374	Rmax=9.303
	A16.1	Ra=4.790	Rz=21.772	Rmax=24.374
	A16.2	Ra=4.854	Rz=22.735	Rmax=28.735
	A16.3	Ra=4.944	Rz=24.215	Rmax=31.172

Anexo IV – Medições de ângulo de contacto

Tab. XVIII -Medições de ângulo de contacto antes da limpeza

Amostra		
A1.1	Média	59,72°
	Desvio Padrão	3,600778
A1.2	Média	60,36°
	Desvio Padrão	3,988784
A1.3	Média	55,82°
	Desvio Padrão	4,873767
A2.2	Média	59,86°
	Desvio Padrão	3,631308
A2.3	Média	58,02°
	Desvio Padrão	3,088948
A3.2	Média	48,1°
	Desvio Padrão	4,131828
A3.3	Média	49°
	Desvio Padrão	4,36486
A4.1	Média	60,02°
	Desvio Padrão	3,612977
A4.2	Média	59,96°
	Desvio Padrão	2,356777
A5.1	Média	52,48°
	Desvio Padrão	3,924997
A5.2	Média	54,28°
	Desvio Padrão	4,86144
A5.3	Média	72,04°
	Desvio Padrão	5,573724
A6.1	Média	49,08°
	Desvio Padrão	2,473378
A6.2	Média	58,84°
	Desvio Padrão	3,643405
A10.3	Média	56,16°

Tab. XIX -Medições de ângulo de contacto depois da limpeza

Amostra		
A2.2	Média	83°
	Desvio Padrão	2,529031
A2.3	Média	80,6°
	Desvio Padrão	1,015086
A3.2	Média	81,5°
	Desvio Padrão	2,036664
A3.3	Média	79,34°

A12.1	Desvio Padrão	2,554682
	Média	45,5°
A12.2	Desvio Padrão	3,491132
	Média	57,08°
A12.3	Desvio Padrão	7,304629
	Média	58,84°
A13.1	Desvio Padrão	3,643405
	Média	55,81°
A13.2	Desvio Padrão	6,598363
	Média	50,76°
A13.3	Desvio Padrão	4,645686
	Média	49,5°
A14.1	Desvio Padrão	3,516817
	Média	62,28°
A14.2	Desvio Padrão	6,121895
	Média	54,62°
A14.3	Desvio Padrão	3,096708
	Média	56,34°
A15.1	Desvio Padrão	4,222132
	Média	49,72°
A15.2	Desvio Padrão	2,661128
	Média	45,24°
A15.3	Desvio Padrão	3,481149
	Média	60,04°
A16.1	Desvio Padrão	4,412074
	Média	55,28°
A16.2	Desvio Padrão	4,12863173
	Média	64,86°
A16.3	Desvio Padrão	6,98272153
	Média	59,68°
	Desvio Padrão	7,17458864
	Média	

A4.1	Desvio Padrão	2,747799
	Média	78,2°
A4.2	Desvio Padrão	2,158703
	Média	80,72°
A5.1	Desvio Padrão	2,509502
	Média	81,72°
A5.2	Desvio Padrão	1,936388
	Média	83,68°
	Desvio Padrão	2,206717
	Média	

A5.3	Média	84,18°
	Desvio Padrão	2,432612
A6.1	Média	83,5°
	Desvio Padrão	2,15685
A6.2	Média	87,12°
	Desvio Padrão	3,919388
A10.3	Média	84,64°
	Desvio Padrão	3,438372
A12.1	Média	81,44°
	Desvio Padrão	3,97169989
A12.2	Média	80,06°
	Desvio Padrão	1,91269443
A12.3	Média	87,54°
	Desvio Padrão	2,02247373
A13.1	Média	83,22°
	Desvio Padrão	2,06436431
A13.2	Média	82,1°
	Desvio Padrão	1,63095064
A13.3	Média	82,44°

A14.1	Desvio Padrão	2,56171817
	Média	82,56°
A14.2	Desvio Padrão	1,40939703
	Média	81,46°
A14.3	Desvio Padrão	1,91478458
	Média	81,96°
A15.1	Desvio Padrão	1,93245957
	Média	82,84°
A15.2	Desvio Padrão	1,79844377
	Média	82,08°
A15.3	Desvio Padrão	1,97524682
	Média	83,82°
A16.1	Desvio Padrão	2,27279564
	Média	81,68°
A16.2	Desvio Padrão	1,70105849
	Média	84,62°
A16.3	Desvio Padrão	2,61564524
	Média	82,12°
	Desvio Padrão	3,16379519
	Média	

Tab. XX -Medições de ângulo de contacto após tratamento com Plasma atmosférico

Amostras		
A2.2	Média	66,32°
	Desvio Padrão	5,56179827
A2.3	Média	48,18°
	Desvio Padrão	5,200923
A3.2	Média	77,22°
	Desvio Padrão	2,91163184
A3.3	Média	50,24°
	Desvio Padrão	4,25892005
A4.1	Média	67,12°
	Desvio Padrão	0,63371918
A4.2	Média	73,56°
	Desvio Padrão	2,54762635
A5.1	Média	75,18°

A5.2	Desvio Padrão	3,95545193
	Média	46,76°
A5.3	Desvio Padrão	4,1523969
	Média	71,3°
A6.1	Desvio Padrão	6,96706538
	Média	73,48°
A6.3	Desvio Padrão	5,26437081
	Média	66,06°
A10.3	Desvio Padrão	3,0427619
	Média	80,78°
A10.2*	Desvio Padrão	8,04571936
	Média	61,2°
A2.1*	Desvio Padrão	5,86742419
	Média	69,65°
A6.3*	Desvio Padrão	3,26993884
	Média	
	Desvio Padrão	
	Média	

Tab. XXI -Medições de ângulo de contacto após tratamento com RetroBright (H₂O₂)

Amostras		
A13.1	Média	74,74°
	Desvio Padrão	2,03135423
A13.2	Média	78,5°
	Desvio Padrão	1,60249805
A13.3	Média	78,2°
	Desvio Padrão	0,82945765
A14.1	Média	78,3°
	Desvio Padrão	1,10634533
A14.2	Média	78,3°
	Desvio Padrão	2,37823464
A14.3	Média	83,7°

Tab. XXII -Medições de ângulo de contacto após a aplicação do revestimento protetor contra radiação UV

Amostras		
B1.1	Média	28,7°
	Desvio Padrão	7,33457565
B1.3	Média	26,92°
	Desvio Padrão	4,22440528
B3.1	Média	17,72°
	Desvio Padrão	4,1544505
B2.1	Média	19,68°
	Desvio Padrão	9,72839144
B2.2	Média	25,22°
	Desvio Padrão	4,17631416
B2.3	Média	34,18°
	Desvio Padrão	2,92807104
A15.1	Média	30,18°
	Desvio Padrão	6,96804133
A15.2	Média	32,76°
	Desvio Padrão	7,67400808
A15.3	Média	28,96°
	Desvio Padrão	5,00503746
A16.1	Média	24,86°
	Desvio Padrão	2,43688326
A16.2	Média	29,38°
	Desvio Padrão	9,14645286
A16.3	Média	28,68°
	Desvio Padrão	6,79894109

A15.1	Desvio Padrão	0,81731267
	Média	80,36°
A15.2	Desvio Padrão	2,66653333
	Média	82,18°
A15.3	Desvio Padrão	0,79347338
	Média	86,48°
A16.1	Desvio Padrão	2,18942915
	Média	82,34°
A16.2	Desvio Padrão	1,60947196
	Média	84,24°
A16.3	Desvio Padrão	2,15462294
	Média	82,36°
	Desvio Padrão	2,2473095
	Média	

Tab. XXIII -Medições de ângulo de contacto após envelhecimento acelerado

Amostras		
Sem Revestimento	B1.1	Média 56,36°
		Desvio Padrão 4,43107211
	B3.2	Média 73,84°
		Desvio Padrão 2,24374687
	B3.3	Média 52,32°
		Desvio Padrão 3,27377458
	A14.1	Média 65,5°
		Desvio Padrão 4,95862884
	A14.2	Média 79,92°
		Desvio Padrão 5,14641623
	A14.3	Média 41,24°
		Desvio Padrão 2,2632719
Com Revestimento	A16.1	Média 41,94°
		Desvio Padrão 2,15555097
	A16.2	Média 68,74°
		Desvio Padrão 4,70939487
	A16.3	Média 37,52°
		Desvio Padrão 4,36183448
	B2.1	Média 84,74°
		Desvio Padrão 3,05718825
	B2.2	Média 33,32°
		Desvio Padrão 2,29904328
	B2.3	Média 35,94°
		Desvio Padrão 2,57728539

Anexo V - Espectroscopia de Infravermelhos por transformada de Fourier - Reflexão total atenuada

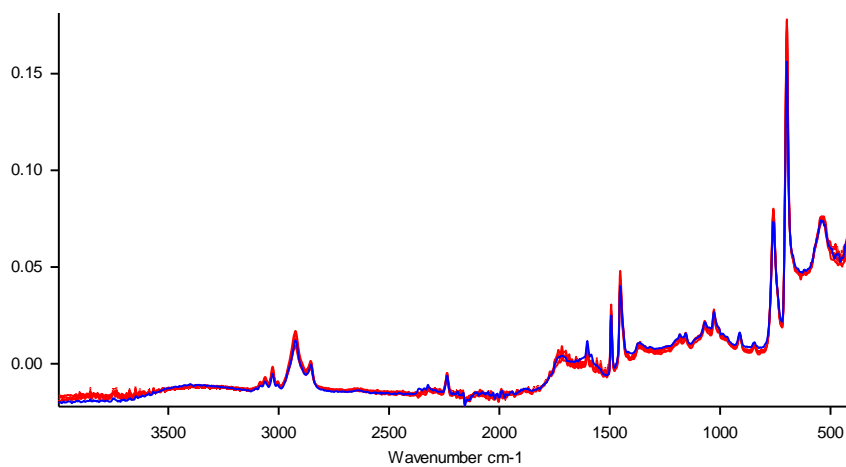


Fig. 23—Espectros deATR-FTIR antes(Azul)e depois (Vermelho)da limpeza com detergente Dehypon LS45®

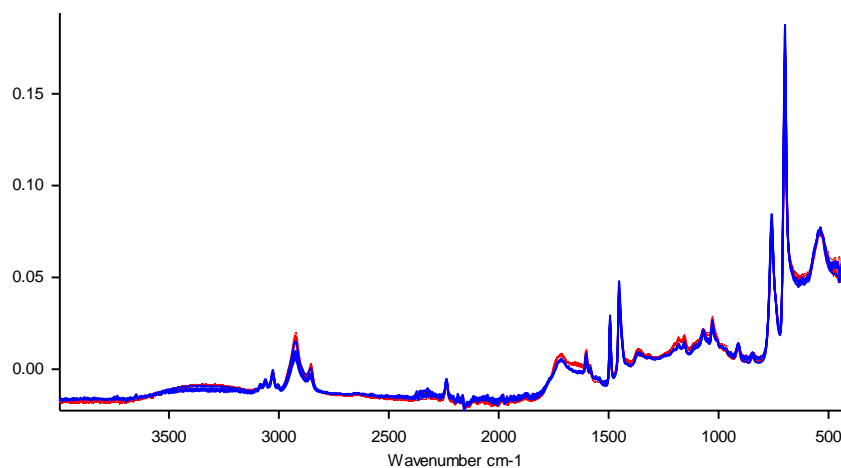


Fig. 24 -Espectros deATR-FTIR antes(Azul)e depois(Vermelho) do tratamento com plasma atmosférico

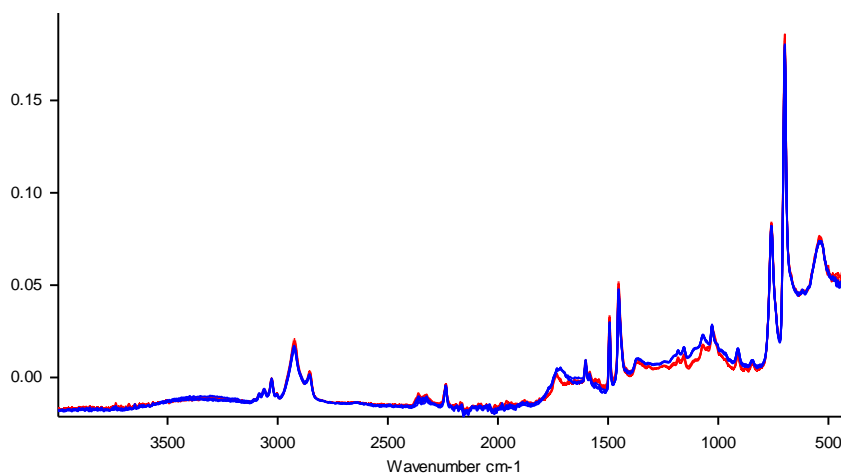


Fig. 25- Espectros deATR-FTIR antes (Azul) edepois (Vermelho)do tratamento com RetroBright (H₂O₂)

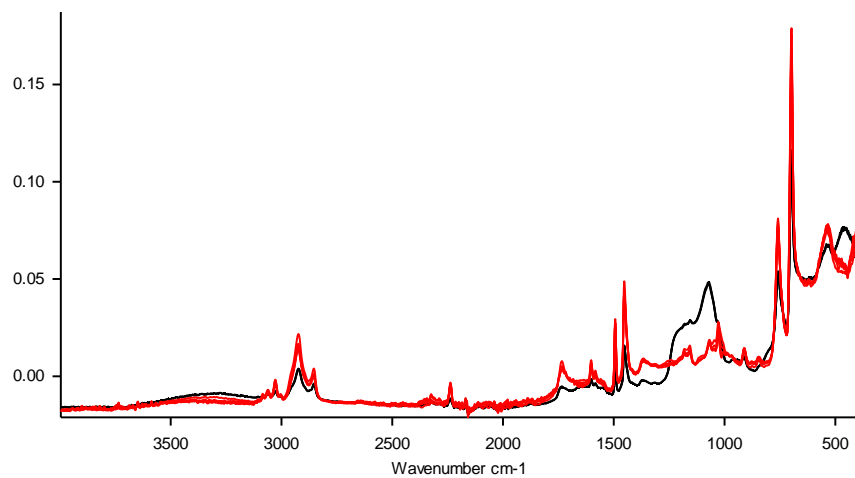


Fig. 26 - Espectros de ATR-FTIR antes (**Vermelho**) e depois (**Preto**) da aplicação do revestimento protetor de radiação UV em amostra previamente tratada com *RetroBright* (H₂O₂)

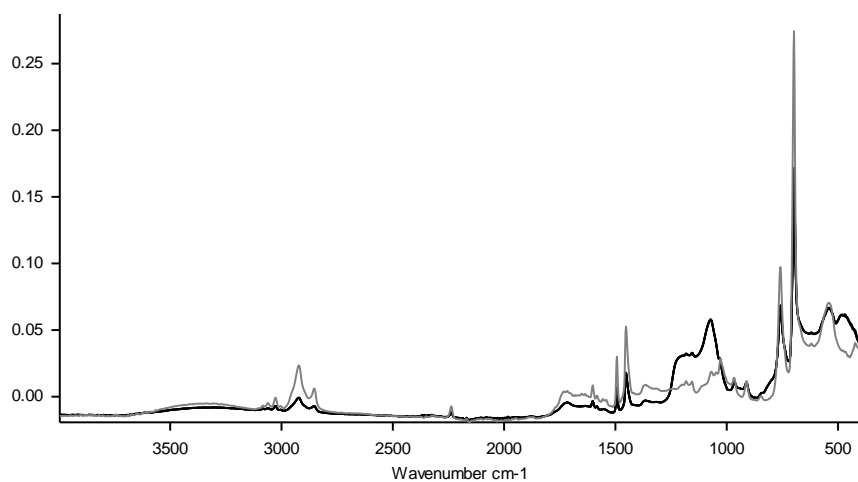


Fig. 27 - Espectros de ATR-FTIR antes (**Cinza**) e depois (**Preto**) da aplicação do revestimento protetor de radiação UV em amostra previamente não foto-oxidado

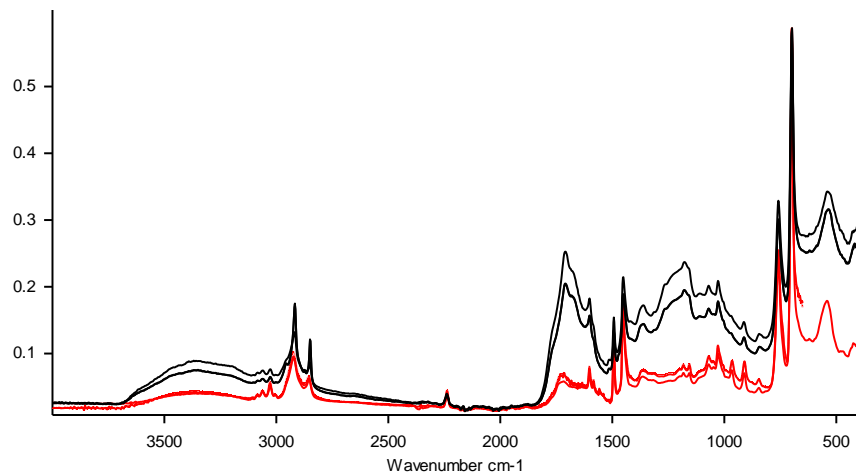


Fig. 28 -Espectros de ATR-FTIR antes(**vermelho**)e depois(**Preto**)do envelhecimento acelerado de uma amostra não foto-oxidada

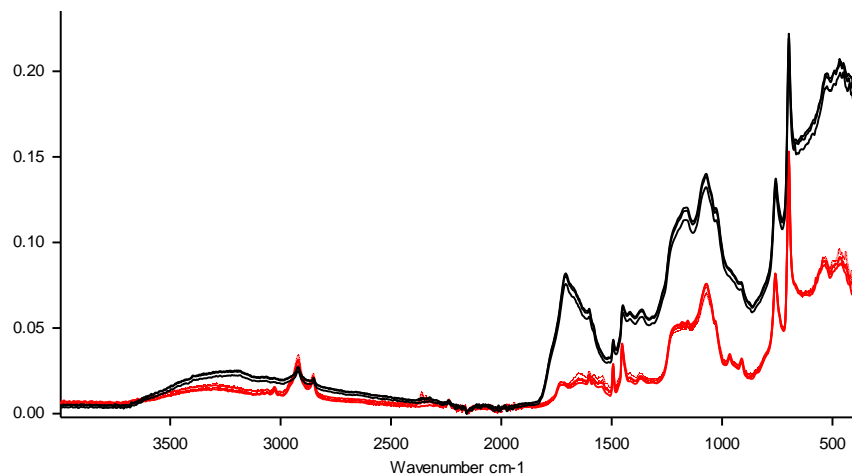


Fig. 29 -Espectros de ATR-FTIR antes(**vermelho**)e depois(**preto**) do envelhecimento acelerado de uma amostra não foto-oxidada e protegida com revestimento protetor de radiação UV

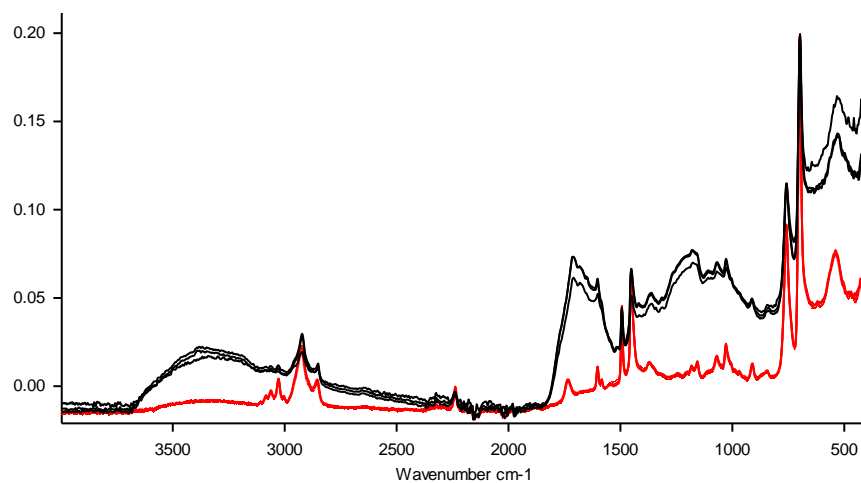


Fig. 30 -Espectros de ATR-FTIR antes(**vermelho**) e depois(**preto**) do envelhecimento acelerado de uma amostra tratada com RetroBright(H₂O₂)

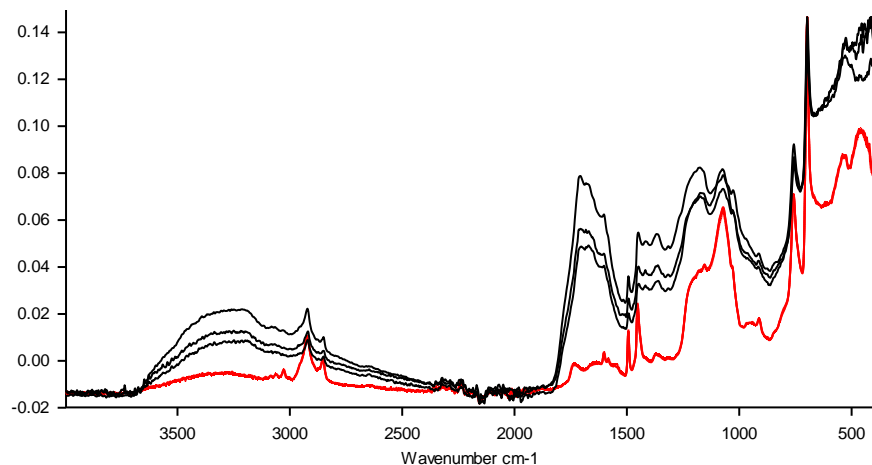


Fig. 31 -Espectros de ATR-FTIR antes (**vermelho**) e depois(**preto**) do envelhecimento acelerado de uma amostra tratada com RetroBright(H₂O₂) e protegida com revestimento protetor de radiação UV

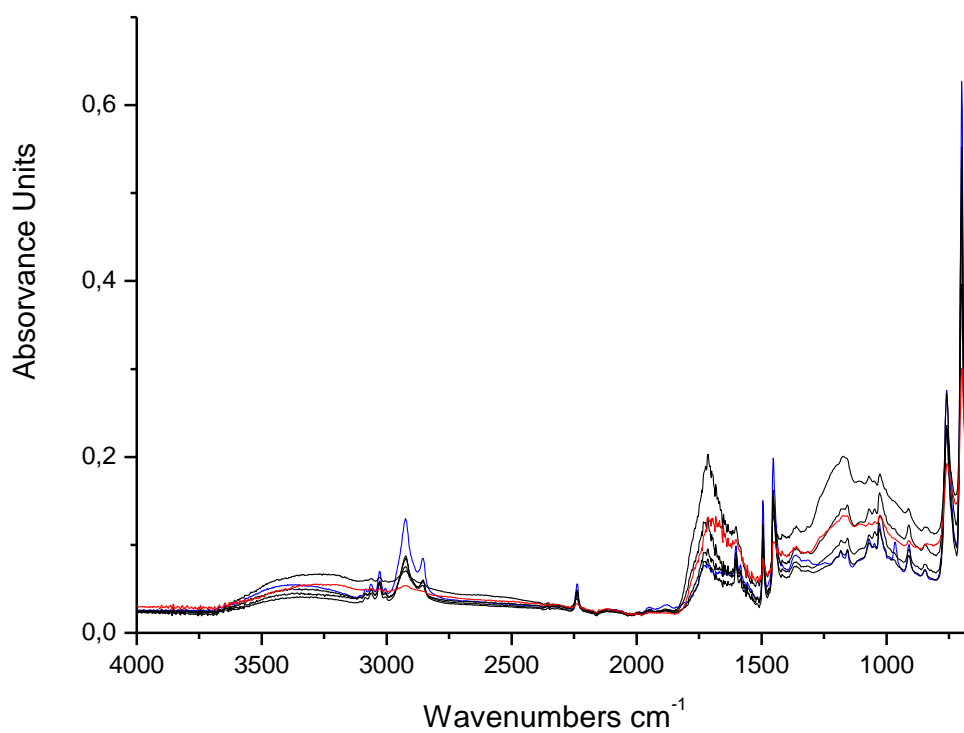


Fig. 32 -Espectros de ATR-FTIR de uma amostra inicialmente não foto-oxidada, durante o envelhecimento acelerado(**Azul**)0h, (**Vermelho**)1200h

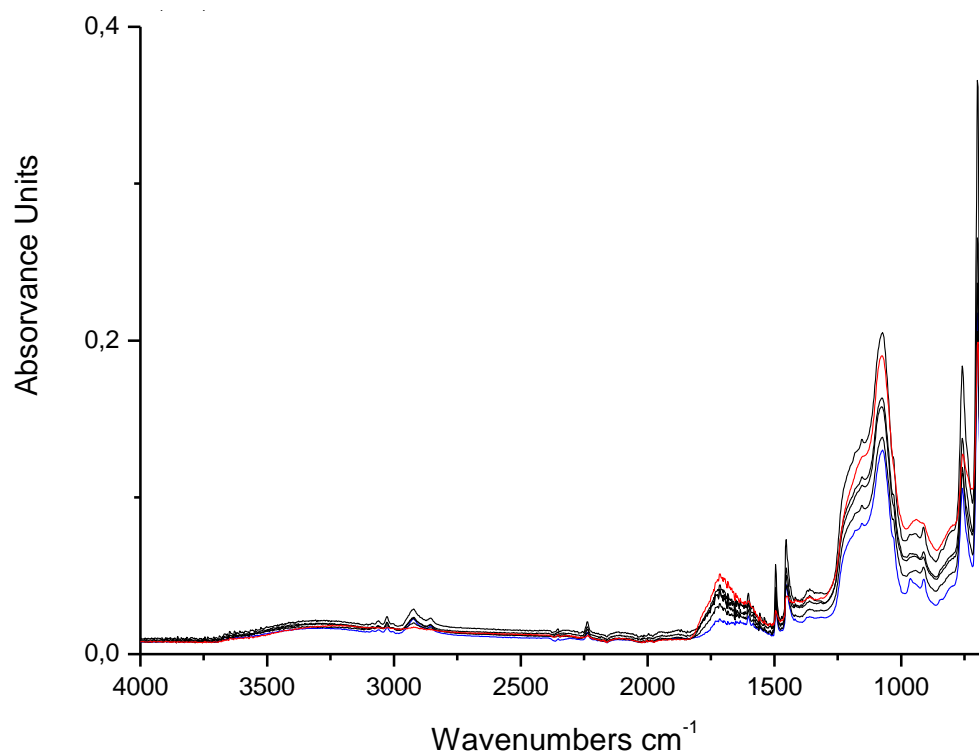


Fig. 33 -Espectros de ATR-FTIR de uma amostra inicialmente não foto-oxidada, com revestimento protetor de radiação UV, durante o envelhecimento acelerado (Azul) 0h, (Vermelho) 1200h

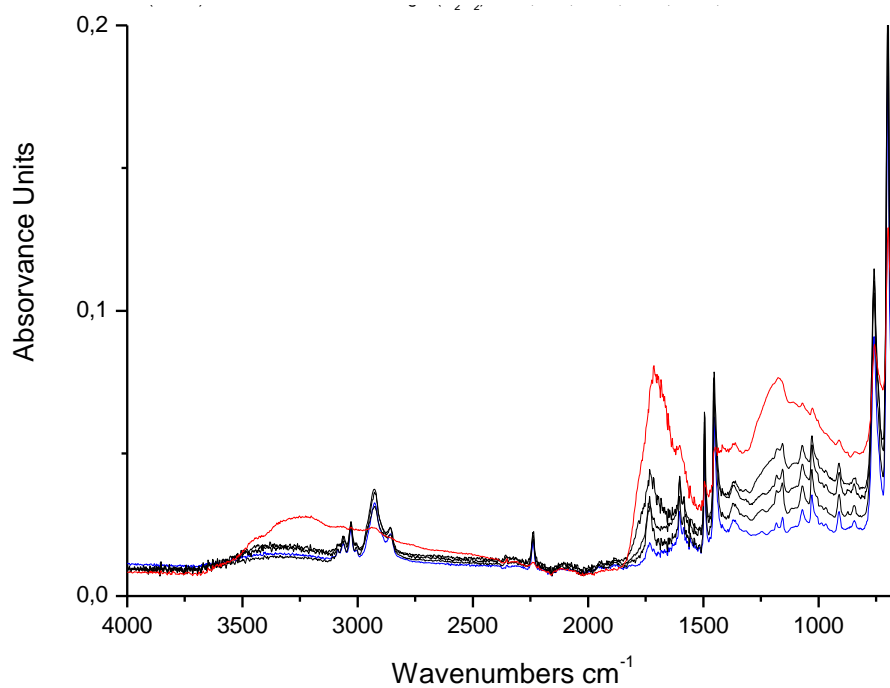


Fig. 34 -Espectros de ATR-FTIR de uma amostra tratada com RetroBright, durante o envelhecimento acelerado (Azul) 0h, (Vermelho) 1200h

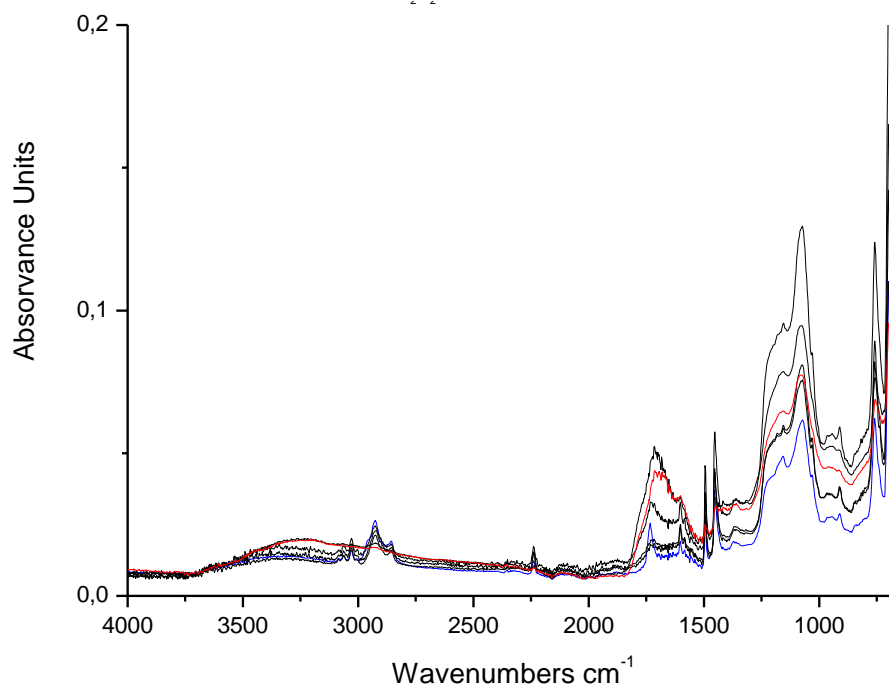


Fig. 35 -Espectros de ATR-FTIR de uma amostra tratada com RetroBright, com revestimento protetor de radiação UV, durante o envelhecimento acelerado (Azul)0h, (Vermelho)1200h

Anexo VI - Aquisição fotográfica por Microscopia Ótica e SEM-EDX

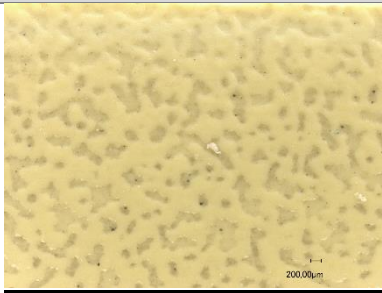

Designação	Microscopia Ótica
Fig. 36 -Amostra de ABS foto-oxidado, estado inicial Luz refletida, ampliação 20x	
Fig. 37 -Amostra de ABS foto-oxidado, estado inicial Luz refletida, ampliação 200x	

Fig. 38 -Amostra após limpeza com o detergente Dehypon LS45®
Luz refletida, ampliação 20x

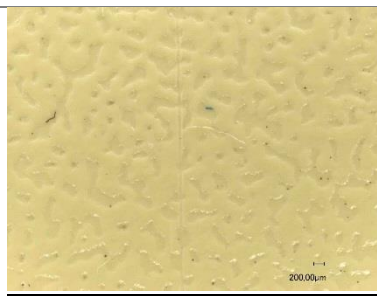


Fig. 39 -Amostra após limpeza com o detergente Dehypon LS45®
Luz refletida, ampliação 200x

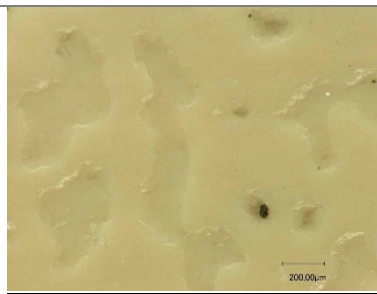


Fig. 40 -Amostra tratada com plasma atmosférico (20 min). Zona de transição, lado esquerdo tratado, lado direito não tratado
Campo escuro, luz polarizada, ampliação 100x

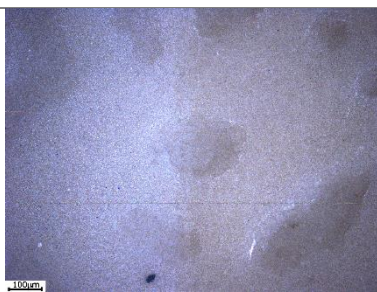


Fig. 41 -Amostra tratada com plasma atmosférico (20 min). Zona de transição, lado esquerdo tratado, lado direito não tratado
Campo escuro, luz polarizada, ampliação 200x

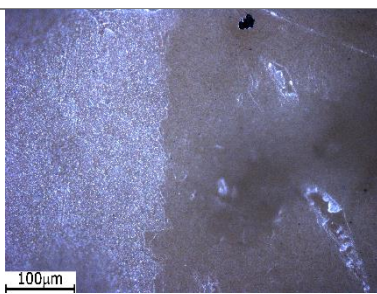


Fig. 42 -Amostra tratada com plasma atmosférico (40 min). Zona de transição, lado esquerdo tratado, lado direito não tratado
Luz refletida, ampliação 100x



Fig. 43 - Amostra tratada com plasma atmosférico (40 min). Zona de transição, lado esquerdo tratado, lado direito não tratado
Luz refletida, ampliação 200x

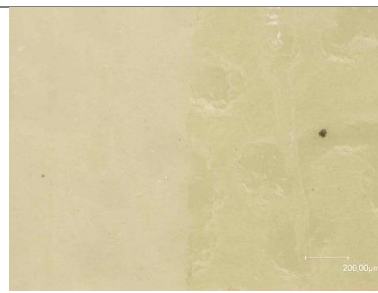


Fig. 44 - Amostra tratada com RetroBright. Zona de transição, parte superior tratada, parte inferior não tratada
Luz refletida, ampliação 20x



Fig. 45 - Amostra tratada com RetroBright. Zona de transição, parte superior tratada, parte inferior não tratada
Luz refletida, ampliação 50x



Fig. 46 - Amostra tratada com RetroBright. Zona de transição, parte superior tratada, parte inferior não tratada
Luz refletida, ampliação 200x



Fig. 47 - Amostra tratada com RetroBright e com revestimento protetor de radiação UV, após 1200h de envelhecimento acelerado. Zona de transição, lado esquerdo não tratada e protegida, lado direito tratada e protegida
Luz polarizada, ampliação 50x

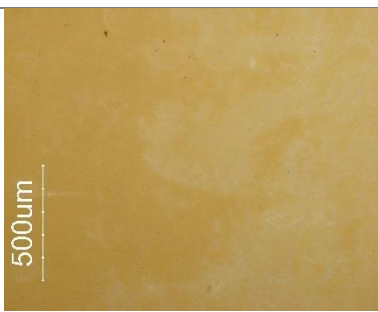


Fig. 48 -Amostra tratada com RetroBright e com revestimento protetor de radiação UV, após 1200h de envelhecimento acelerado. Zona de transição, lado esquerdo não tratada e protegida, lado direito tratada e protegida
Luz UV, ampliação 50x



Fig. 49 -Amostra não foto-oxidada
Luz refletida, ampliação 100x

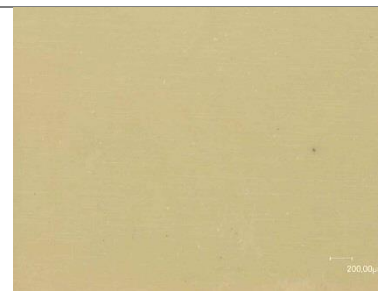


Fig. 50 - Amostra previamente não foto-oxidada, após 1200h de envelhecimento acelerado.
Luz polarizada, ampliação 50x



Fig. 51 - Amostra não foto-oxidada, com revestimento protetor de radiação UV. Zona de transição, parte superior sem revestimento, parte inferior com revestimento
Luz refletida, ampliação 50x



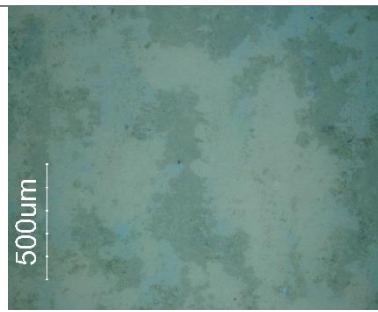
Fig. 52 -Amostra não foto-oxidada, com revestimento protetor de radiação UV após 1200h de envelhecimento acelerado. Zona de transição, lado esquerdo sem revestimento, lado direito com revestimento
Luz polarizada, ampliação 50x



Fig. 53 -Amostra não foto-oxidada, com revestimento protetor de radiação UV após 1200h de envelhecimento acelerado. Zona de transição, lado esquerdo sem revestimento, lado direito com revestimento
Luz UV, ampliação 50x



Fig. 54 -Amostra não foto-oxidada, com revestimento protetor de radiação UV após 1200h de envelhecimento acelerado. Zona central, manchada
Luz UV, ampliação 50x



Designação	Imagens de SEM
<p>Fig. 55 -Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, antes de envelhecimento acelerado. Ampliação 3,04 K x</p>	
<p>Fig. 56 -Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, antes de envelhecimento acelerado. Ampliação 9,34 K x</p>	
<p>Fig. 57 -Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, antes de envelhecimento acelerado. Ampliação 100.02 K x</p>	

Fig. 58- Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, após 1200h de envelhecimento acelerado.
Ampliação 3,04 K x

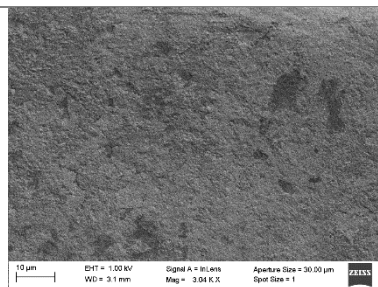


Fig. 59 -Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, após 1200h de envelhecimento acelerado.
Ampliação 9,34 K x

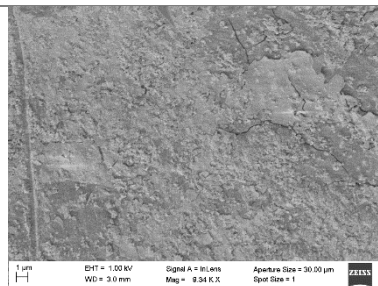


Fig. 60 -Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, após 1200h de envelhecimento acelerado.
Ampliação 84,69 K x

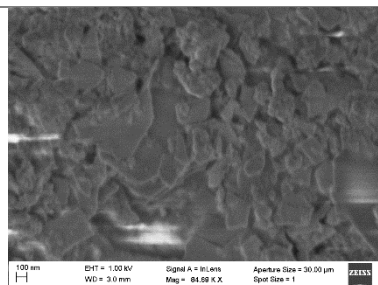


Fig. 61 - Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, após 1200h de envelhecimento acelerado.
Ampliação 100,02 K x

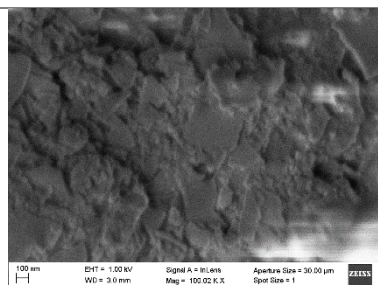
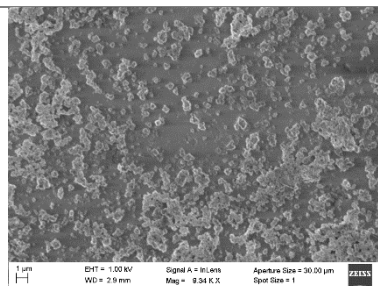
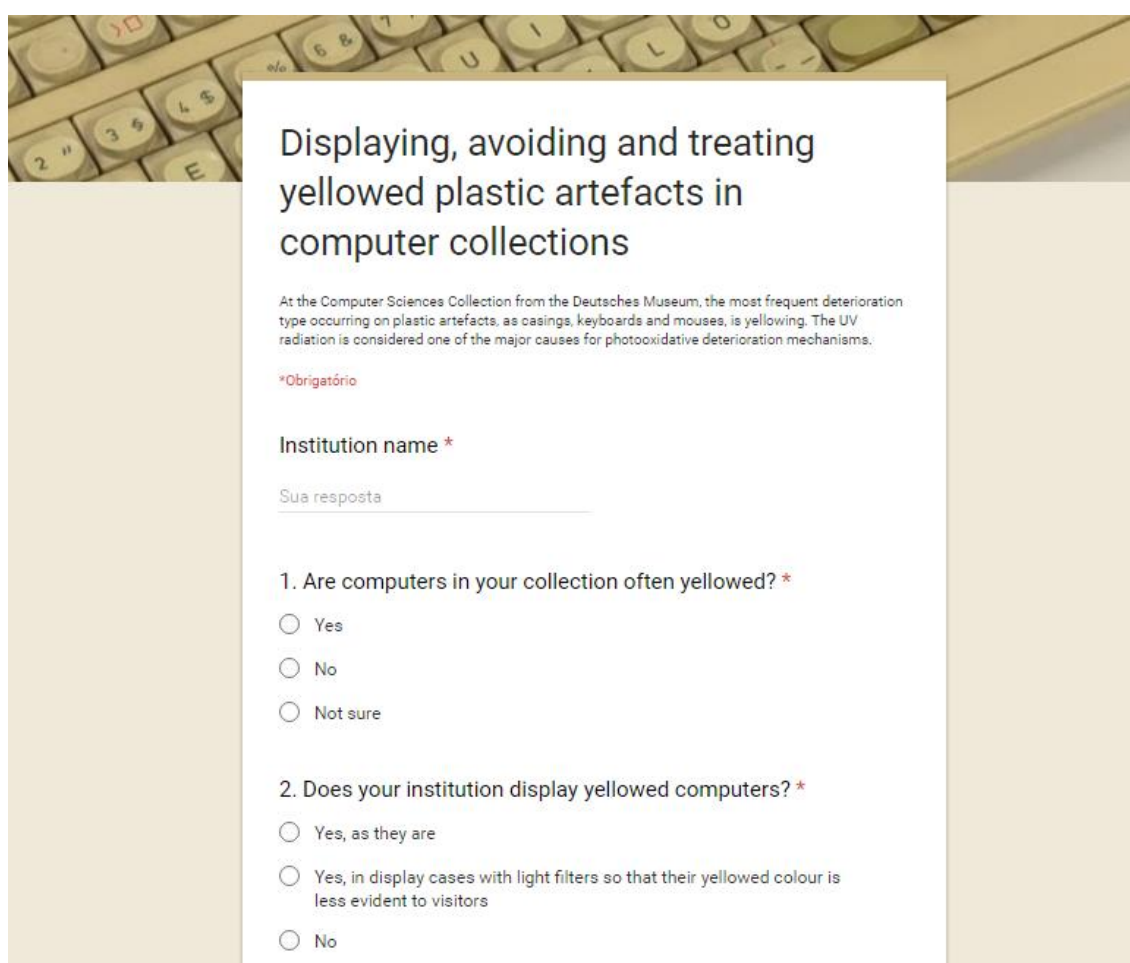


Fig. 62 -Imagem SEM de uma amostra com revestimento protetor de radiação UV, após 1200h de envelhecimento acelerado.
Ampliação 9,34 K x



Anexo VII – Questionários

O questionário enviado a vários museus, foi feito na plataforma “formulários” do Google e tem o seguinte formato.



The image shows a Google Form titled "Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections". The form is overlaid on a background image of a vintage yellow keyboard. The text on the form includes an introductory paragraph about the Computer Sciences Collection at the Deutsches Museum, a mandatory notice, and two questions with radio button options.

Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections

At the Computer Sciences Collection from the Deutsches Museum, the most frequent deterioration type occurring on plastic artefacts, as casings, keyboards and mouses, is yellowing. The UV radiation is considered one of the major causes for photooxidative deterioration mechanisms.

*Obrigatório

Institution name *

Sua resposta

1. Are computers in your collection often yellowed? *

- ☐ Yes
- ☐ No
- ☐ Not sure

2. Does your institution display yellowed computers? *

- ☐ Yes, as they are
- ☐ Yes, in display cases with light filters so that their yellowed colour is less evident to visitors
- ☐ No

Fig. 63 – Primeira parte do questionário “Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections”

3. Does your institution use UV radiation filters in exhibition rooms? *

☐ Yes, for natural light

☐ Yes, for natural and artificial light

☐ No filters are being used

4. Does your institution apply any treatment on yellowed plastic artefacts: *

☐ No

☐ Protective coating against UV radiation

☐ Hydrogen peroxide water

☐ Other treatment (please indicate below)

Sua resposta

Thank you very much for your precious time!

ENVIAR

Fig. 64 – Segunda parte do questionário “Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections”

Os resultados respondidos pelos seis museus foram os seguintes:

Nome da instituição	Pergunta 1	Pergunta 2	Pergunta 3	Pergunta 4
Computer Museum, University of Amsterdam /Holanda	Yes	Yes, as they are	No filters are being used	No
Die Neue Sammlung / Alemanha	Yes	Yes, as they are	Yes, for natural and artificial light	No
Science Museum Group / UK	Yes	Yes, as they are	Yes, for natural and artificial light	No
Computer History Museum / USA	Yes	Yes, as they are	Yes, for natural and artificial light	No
National Museum of American History, Smithsonian Institution / USA	No	Yes, as they are	Yes, for natural and artificial light	No

Tab. XXIV – Resultados ao questionário “Displaying, avoiding and treating yellowed plastic artefacts in computer collections”